This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

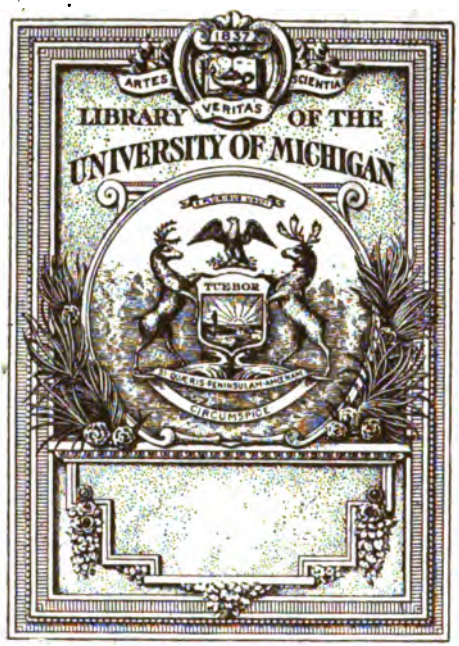
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BUHR B

a39015 00008527 7b


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE

SCIENCE LIB.
QK
581
.Z87

Die
Flechtenstoffe
in chemischer, botanischer, pharmakologischer und technischer Beziehung.

Von

Dr. W. Zopf

o. ö. Professor der Botanik und Direktor des botanischen Instituts der Universität Münster.

Mit 71 Abbildungen im Text.

JENA.
Verlag von Gustav Fischer.
1907.

Alle Rechte vorbehalten.

Weimar. — Druck von R. Wagner Sohn.

Vorbemerkungen.

Zum ersten Male soll hier der Versuch gemacht werden, unsere gegenwärtigen Kenntnisse über die Flechtenstoffe in chemischer, botanischer, technischer und medizinischer Beziehung zu einer Gesamtdarstellung zu vereinigen.

Es handelt sich aber hierbei keineswegs um Flechtenstoffe schlechthin, d. h. um sämtliche Stoffwechselprodukte, welche bisher aus dem Flechtenkörper isoliert wurden; vielmehr sollen nur diejenigen Substanzen in Betracht gezogen werden, welche den Flechten eigentümlich sind, d. h. in anderen Organismen noch niemals nachgewiesen wurden.

Die Fähigkeit der Lichenen, so eigenartige Stoffwechselprodukte hervorzubringen, erklärt sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus der sonderbaren Doppelnatur dieser Organismen. Wie nämlich zuerst Schwendener auf anatomischem Wege darlegte, und Stahl durch das Experiment bestätigte, stellen die Flechten eine eigenartige Verbindung von Pilz und Alge dar.

Ich habe aber die Grenze der hier zu behandelnden typischen Flechtenstoffe noch etwas enger gezogen: es sollen nämlich nur die kristallisierenden und daher sichere Reindarstellung gewährleistenden sogen. „Flechtensäuren“ Berücksichtigung finden, die man bereits in der stattlichen Zahl von etwa 140 kennt.

Bezüglich dieser Substanzen haben im Verlauf von acht Jahrzehnten zahlreiche Chemiker, Botaniker, Mediziner und Techniker eine solche Fülle von Beobachtungen und Experimenten angestellt, daß eine große Literatur entstanden ist. Diese meist zerstreuten Beobachtungen und Versuche zu sammeln, zu ordnen und zusammenzufassen soll die Aufgabe vorliegenden Buches sein.

395589

Da hierbei zu einem wesentlichen Teile physiologische, biologische, morphologische und systematische Fragen mit ins Spiel kommen, so kann eine solche Aufgabe nur vom Botaniker gelöst werden. Freilich muß er zuvor auch die chemische Seite kennen zu lernen suchen. Ich habe mich nach Kräften bemüht, dies zu tun und kann als Zeugnis hierfür in erster Linie die 16 Abhandlungen anführen, die unter dem Titel „Zur Kenntnis der Flechtenstoffe“ in den letzten 10 Jahren in Liebigs Annalen der Chemie veröffentlicht wurden.

Aber auch in botanischer, speziell lichenologischer Beziehung habe ich in den letzten 12 Jahren besondere Vorstudien gemacht, wie verschiedene meiner Publikationen zeigen.

Trotz dieser Vorbereitungen darf die vorliegende mühsame Arbeit nur den Wert eines unvollkommenen Erstlingsversuchs beanspruchen, der auf die Nachsicht der Chemiker wie der Botaniker rechnen muß. Immerhin erhoffe ich von diesem schwachen Versuche insofern einigen Nutzen, als er denjenigen Chemikern und Botanikern, die auf diesem noch reiche Erfolge versprechenden Gebiete weiter arbeiten wollen, die Orientierung über das bisher Geleistete wesentlich erleichtern und ihnen die zahlreichen Lücken aufdecken dürfte, die sowohl nach der chemischen als auch nach der physiologischen und biologischen Seite hin noch auszufüllen sind.

Daß den chemischen, physiologischen und biologischen Abschnitten eine große Anzahl neuer Beobachtungen, Abbildungen und Gesichtspunkte eingeflochten wurden, wird der Leser bald herausfinden. Auf ein ausführliches Sach- und Namensregister wurde besondere Sorgfalt verwandt. Um Wiederholungen im Texte zu vermeiden, habe ich die am Schlusse zusammengestellte Literatur einfach in der Weise zitiert, daß ich nur den Namen des Autors anführte und, wenn derselbe mehrere Arbeiten veröffentlichte, die Nummer derselben in römischen Zahlen beifügte. Der Abschluß der Literatur erfolgte Ende 1906.

Allen denen, die mich bei dieser Arbeit in irgendwelcher Weise unterstützten, insbesondere dem Direktor des chemischen Instituts zu Münster, Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Salkowski, sowie Herrn H. Sandstede in Zwischenahn und Herrn Privatdozent Dr. Tobler in Münster spreche ich hierdurch meinen besten Dank aus.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich der hohen Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften verpflichtet, die in ihrer Munifizenz eine erhebliche Beihilfe zu den Herstellungskosten gewährte und so die Herausgabe der Arbeit ermöglichte.

Schließlich danke ich auch noch dem Herrn Verleger bestens für die gute Ausstattung, die er dem Buche hat angedeihen lassen, und der Winter'schen Verlagshandlung zu Leipzig für die gefällige leihweise Überlassung zahlreicher Klischees.

Münster i. W., im August 1907.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Erster Abschnitt: **Allgemeine chemische und physikalische Eigenschaften der Flechtensäuren** 1

Allgemeine Bemerkungen S. 1. Kristallisationsvermögen S. 2. Optisches Drehungsvermögen S. 4. Farbe S. 5. Geschmack S. 5. Löslichkeitsverhältnisse S. 6. Darstellung und Identifizierung der Flechtensäuren S. 6.

Zweiter Abschnitt: **Gruppierung der Flechtensäuren und Charakteristik der einzelnen Vertreter** 13

Allgemeine Bemerkungen S. 13.

A. Die Flechtensäuren der Fettreihe 14

Gruppe I: In Alkalien lösliche farblose Vertreter 14

Protolichesterinsäure 15
Pleopsidsäure 25
Roccellsäure 28
Oxyroccellsäure 32
Rangiformsäure 34
Caperatsäure 36
Orbiculatsäure 38
Plicatsäure 39
Hirtasäure 40
Lecasterinsäure 41
Lecasterid 43
Rhizoplacsäure 44
Saxatsäure 45
Lepranthasäure 46
Leiphaemsäure 48
Paralichesterinsäure 49
Hirtinsäure 49
Fimbriatsäure 50
Aspicilsäure 51

Gruppe II: Neutrale farblose Substanzen, in allen Alkalien unlöslich 52
Zeorin 52
Hydrohaematommin 57

Seite

Haematommin 58
Caperin 58
Pertusarin 60
Caperidin 61
Barbatin 61
Lepranthin 62
Porin 64
Leiphaemin 65
Diploïcin 66
Calyciarin 67
Catolechin 69
Haematommidin 69
Stigmatidin 70
Aspicilin 71
Stictalbin 71
Gruppe III: Pulvinsäure-Derivate 72
Allgemeines 72
Vulpinsäure 76
Calycin 82
Stictaurin 86
Rhizocarpsäure 90
Pinastrinsäure 94
Coniocybsäure 100
Epanorin 100
Rhizocarpinsäure 100
Gruppe IV: Acetylessigsäure-Derivate 101
Usninsäure 101
Placodiolsäure 119
Gruppe V: Thiophaninsäuregruppe 120
Thiophansäure 120
Thiophaninsäure. 123
Pulverin 123
Subauriferin 124
Anhang: Sordidin 124
B. Die Flechtensäuren der Benzolreihe 128
Allgemeine Bemerkungen 128
Unterreihe I: Orcinderivate 128
Allgemeine Bemerkungen 128
I. Orsellinsäure-Gruppe 133
Lecanorsäure 134
Gyrophorsäure 138
Erythrin 141
Erythrinsäure 144
Betaerythrin 145
Patellarsäure 146
Diploschistessäure 149

Seite

II. Olivetorsäure-Gruppe 151
Olivetorsäure 152
Perlatsäure 154
Glabratsäure 157
Porinsäure 158
Olivaceasäure 159
Olivaceïn 161
Santhomsäure 161
Stictinin 162
Alectorialsäure 163

III. Evernsäure-Gruppe 164
Evernsäure 164
Ramalsäure 167
Umbilicarsäure 169

IV. Psoromsäure-Gruppe 171
A. Protocetrarsäure-Sippe 172
Fumarprotocetrarsäure 172
Cetrarsäure 176
Kullensissäure 183
Ramalinsäure 185
Physodalsäure 186
Caprarsäure 189

B. Salazinsäure-Sippe 190
Salazinsäure 191
Psoromsäure 198
Stictinsäure 204
Scopulorsäure 206
Saxatilsäure 208
Usnarinsäure 209
Bryopogonsäure 210
Usnarsäure 213
Zeorsäure 215
Pilosellsäure 217
Cetratasäure 219
Alectorsäure 219
Pseudopsoromsäure 222

V. Atranorin-Gruppe 224
1. Barbatinsäure-Gruppe 224
Atranorin 224
Atranorin-Zeorin 236
Atrinsäure 237
Barbatinsäure 237
Dirhizoninsäure 243
Coccellsäure 245
Divaricatsäure 248

Seite

2. Thamnolsäure-Gruppe 251
Cuspidatsäure 252
Pikrolicheninsäure 253
Leprarin 256
Hirtellsäure 258
Squamatsäure 260
Glomellifersäure 262
Thamnolsäure 265
Physodsäure 268
Coccinsäure 270
Ocellatsäure 271
Variolarsäure 272
Uncinatsäure 274
Lobarsäure 275
Evernursäure 278
Lecidsäure 281
Farinacinsäure 282
Confluentin 283
Lecanorolsäure 284
Sphaerophorin 286
Diffusinsäure 287
Sphaerophorsäure 289
Chlorophaeasäure 291
Isidsäure 292
Menegazziasäure 294
Glomellsäure 295
Imbricarsäure 297
Latebrid 299
Acolsäure 299
Lecidol 300
Leprarsäure 301
Roccellarsäure 301

Unterreihe II: Anthracenderivate 302
Parietin 304
Solorinsäure 311
Orygmaeasäure 315
Rhodophyscin 316
Fragilin 317
Blastenin 318
Endococcin 319
Hymenorhodin 319
Rhodocladonsäure 321
Nephromin 322

Anhang zur Benzolreihe 323
Pannarsäure-Gruppe 323
Pannarsäure 323
Pulverarsäure 325

Seite

Strepsilin 325
Porphyrilsäure 327
Areolatin 328
Stickstoffhaltige Flechtensäuren 329
Picroroccellin 329
Gefärbte Flechtensäuren von unbekannter Stellung . 331
Destrictinsäure 331
Bellidiflorin 332
Placodin 333
Chiodectonsäure 334
Talebrarsäure 335
Chiodectin 335
Dritter Abschnitt: **Physiologie und Biologie der Flechtensäuren** . 337
1. Die Flechtensäuren als Produkt der Flechtensymbiose . . 337
2. Die Flechtensäuren als Auswurfsstoffe 338
3. Anteil der Flechtensäuren an der lufttrocknen Substanz der Flechten 340
4. Die Flechtensäuren als Aufschlußmittel der Unterlage . . 341
5. Die chemischen Mittel zum Nachweis des Sitzes der Flechtensäuren 342
6. Einfluß äußerer Faktoren auf Qualität und Quantität der Flechtensäuren 350
Einfluß der geographischen Lage 350
Einfluß der Verschiedenheit des Substrats 354
Einfluß der Jahreszeit 357
7. Welches Schicksal erleiden die Flechtensäuren? 363
8. Die Flechtensäuren als Schutzmittel der Flechten 366
als Schutzmittel gegen Tierfraß 366
als Schutzmittel gegen zu starke Transpiration 373
Vierter Abschnitt: **Die Flechtensäuren als Gift- und Heilstoffe** . 374
Cetrarsäure S. 374. Fumarprotocetrarsäure S. 379. Vulpinsäure S. 379. Pinastrinsäure S. 383. Pulvinsäure S. 383. Pikrolicheninsäure S.384. Parietin S.385. Lichesterinsäure S.385.
Fünfter Abschnitt: **Die Flechtensäuren in technischer Beziehung** 386
Orseille und Lakmus liefernde Flechtensäuren und Flechten 389
Sonstige zu Färbezwecken verwandte Flechtensäuren und Flechten 395
Sechster Abschnitt: **Übersicht der bisher untersuchten Schlauchflechten (Ascolichenen) nebst Angabe der in ihnen gefundenen Flechtensäuren** 398
Coniocarpi S. 398. Lirellocarpi S. 399. Discocarpi S. 401.
Einige allgemeine Bemerkungen hierzu 427
Bedeutung des Vorkommens der Flechtensäuren für die Systematik der Flechten 428
Literatur-Übersicht 434
Namen- und Sachregister 440
Berichtigungen 450

Erster Abschnitt.

Allgemeine chemische und physikalische Eigenschaften der Flechtensäuren.

Die überwiegende Mehrzahl der Flechtensäuren (94) gehört der Reihe der aromatischen (zyklischen) Verbindungen an, die übrigen (49) fügen sich der Fettreihe ein.

Hinsichtlich ihres Aufbaues sind erst wenige Vertreter genauer bekannt. Am vollkommensten aufgehellt darf nach den ausgezeichneten Untersuchungen A. Spiegels und J. Volhards die Konstitution der Vulpinsäure gelten. Letzterem Forscher ist sogar die Synthese dieser Säure gelungen.

Bezüglich der Usninsäure brachten O. Widmans wichtige Untersuchungen teilweise volle Aufklärung. Vom Erythrin, der Lecanorsäure und der Gyrophorsäure ist die Konstitution durch Schunck und Stenhouse und Anderen im wesentlichen ermittelt. Um den Aufbau der Atranorsäure (Atranorin) haben sich Paternò und Hesse, um den des Parietins Lilienthal und Hesse, um den der Lichesterinsäure Sinnhold und R. Böhme bemüht.

Für eine ganze Reihe anderer Flechtensäuren liegen wenigstens bereits gute Voruntersuchungen vor (von neueren Arbeiten z. B. die Simons über Cetrarsäure). Daneben aber gibt es vielfach Vorarbeiten, welche dringend einer kritischen Nachprüfung bedürfen.

Die in nur geringer Menge beschaffbaren Flechtensäuren sind im ganzen noch recht wenig bekannt. Im günstigsten Falle kennt man ein oder das andere Derivat (Salze, Spaltungsprodukte, Ester, Acetylderivate usw.), vielfach hat man kaum mehr als die äußeren Eigenschaften, wie Kristallform, Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Farbreaktionen u. dgl., festgestellt.

Die meisten Flechtensäuren zeigen mehr oder minder ausgesprochenen Säurecharakter; doch kennt man auch bereits eine ganze Reihe neutraler Körper (z. B. Zeorin, Caperin, Stictaurin, Leiphaemin, Lepranthin, Calyciarin).

Unter jenen finden sich mehrfach Carbonsäuren (z. B. Roccellsäure, Rangiformsäure, Pleopsidsäure, Caprarsäure, Thiophansäure, Orbiculatsäure), die durch ihre Löslichkeit in den Bikarbonaten der Alkalien ausgezeichnet sind. Vorherrschend sind Lactonsäuren, zu denen z. B. Usninsäure und Atranorin gehören. Sie lösen sich in den Alkalikarbonaten nicht.

Zahlreiche Flechtensäuren müssen als Ester von Lactonsäuren oder Carbonsäuren angesprochen werden. Doch hat man bisher nur Methyl-, Äthyl- und Erythritester aus Flechten isoliert. Besonders häufig scheinen Methylester vorzukommen.

So ist nach Spiegel und Volhard die Vulpinsäure der Methylester der Pulvinsäure, nach Hesse die Rangiformsäure der Methylester der Norrangiformsäure, die Pinastrinsäure der Methylester der Oxypulvinsäure. Die Rhizocarpsäure stellt nach Hesse den Äthylester der Norrhizocarpsäure dar; das Erythrin ist nach de Luynes als zwiefach orsellinsaurer Erythrit aufzufassen, nach Hesse als der Erythritester der Lecanorsäure.

Die Entstehung solcher Ester im Flechtenkörper könnte möglicherweise darauf beruhen, daß die Alge den Alkohol, der Pilz die Säure erzeugte. Vermögen doch zwei auch in manchen Flechten vorkommende Algen tatsächlich den vierwertigen Alkohol Erythrit zu erzeugen *(Pleurococcus vulgaris* und *Trentepohlia Jolithus)*. Allein vorläufig fehlen uns weitere experimentelle Anhaltspunkte für eine solche Annahme.

Von stickstoffhaltigen Flechtensäuren ist zurzeit nur das Picroroccellin $C_{27}H_{29}N_3O_5$ bekannt.

Im Stictaurin hat man durch Zopf und Vorländer eine additionelle (oder Kristallstruktur-)Verbindung von Calycin und Pulvinsäureanhydrid, im Atranorin-Zeorin durch Hesse eine solche von Zeorin und Atranorin kennen gelernt.

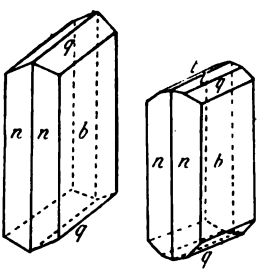
Kristallisationsvermögen. Alle bis jetzt bekannten Flechtensäuren besitzen die Fähigkeit zu kristallisieren, wodurch ihre Reindarstellung wesentlich erleichtert und gesichert

wird. Im allgemeinen erhält man die Flechtensäurekristalle in besonders schöner Ausbildung aus den Mutterlaugen. Eine ganze Reihe von Zopf isolierter Flechtensäuren hat neuerdings Kappen kristallographisch und optisch untersucht.

Diejenigen Flechtensäuren, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, kristallisieren in hemimorphen Formen.

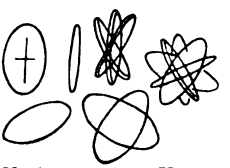
Die Gestalt der Kristalle ist für manche Flechtensäuren so charakteristisch, daß sie ein wertvolles Erkennungsmittel abgibt. Dabei hat man aber die auch für andere Stoffe bekannte Erfahrung mit in Betracht zu ziehen, wonach die Form mehr oder minder stark variiert, wenn man verschiedene Lösungsmittel in Anwendung bringt.

Fig. 1.



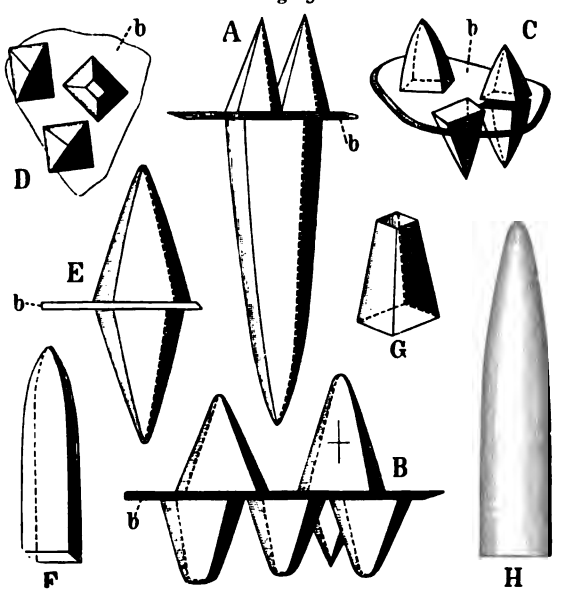
Usninsäure aus *Usnea florida* in plattenförmigen Kristallen aus Benzol (links), aus Chloroform (rechts). Nach Kappen.

Fig. 2.



Usninsäure aus *Usnea florida*, in sehr dünnen elliptischen Blättchen aus schwachem Alkohol.

Fig. 3.



Pyramidenförmige Kristalle von Usninsäure aus *Usnea florida*, aus gleichen Teilen Benzol und absolutem Alkohol bei Gegenwart von Mutterlaugenschmieren; 540fach. Nach Zopf.

Als ein Beispiel für ziemlich starke Abänderung der Form nach dem Lösungsmittel möchte ich die Usninsäure anführen. Aus Benzol wie aus Chloroform erhält man bei langsamem Auskristallisieren breite dicke Platten von Gestalt der Fig. 1. Aus schwachem Alkohol dagegen erhielt ich sehr dünne elliptische Blättchen (Fig. 2); aus Benzol + ab-

solutem Alkohol + Mutterlaugenschmieren bekommt man pyramidenförmige bis zuckerhutförmige Gestalten (Fig. 3); aus Äther schmale Prismen.

Optisches Drehungsvermögen. Manche Flechtensäuren zeigen im gelösten Zustande die Fähigkeit, die Polarisationsebene mehr oder minder stark zu drehen, verhalten sich also optisch aktiv; und zwar gehören hierher solche Verbindungen, die in hemimorphen Kristallformen aufzutreten vermögen.

Gewisse dieser Verbindungen drehen die Polarisationsebene nur nach rechts (Zeichen +), andere nur nach links (Zeichen —).

Die Usninsäure kommt nach Widman I und H. Salkowski I u. II sowohl in einer rechtsdrehenden Form vor (Dextrousninsäure) als in einer linksdrehenden (Laevousninsäure). Die Lösung eines Gemisches von Dextro- und Laevousninsäure zu gleichen Teilen ist inaktiv.

In der folgenden Tabelle habe ich alle Flechtensäuren sowie alle Derivate derselben zusammengestellt, soweit sie bisher auf Anwesenheit oder Abwesenheit des Drehungsvermögens untersucht wurden, was namentlich durch H. Salkowski I u. II an von Zopf dargestellten Präparaten geschehen ist.

In der Chloroformlösung sind:

linksdrehend:	rechtsdrehend:	inaktiv:	
Pleopsidsäure	Rhizocarpsäure	Atranorsäure	Vulpinsäure
Placodiolsäure	Protolichesterinsäure	Stereocaulsäure	Calycin
Stictaurin	Leprarin	Glomellsäure	Pinastrinsäure
Laevo-Usninsäure (Widman)	Dextro-Usninsäure (Widman)		
	Lepranthin	Parietin	Usnolsäure.
	Lichesterinsäure (Dilichesterinsäure Hesse)	Solorinsäure	
		Lecanorolsäure	
		Salazinsäure.	

Ungefähre Drehungsgröße der genannten Säuren in der Chloroformlösung:

linksdrehende:		rechtsdrehende:	
Usninsäure	$[a]_D^{18°} = -495°$	Usninsäure	$[a]_D^{18°} = +495°$
Placodiolsäure	$[a]_D^{17°} = -238°$	Rhizocarpsäure	$[a]_D^{18°} = +108°$
Pleopsidsäure	$[a]_D^{18°} = -55-60°$	Leprarin	$[a]_D^{17°} = +13°$
Stictaurin	$[a]_D^{17} = -10°$	Protolichesterinsäure	$[a]_D^{19°} = +12°$
		Lepranthin	$[a]_D^{17} = +71°$

Von allen bisher untersuchten Flechtensäuren besitzt mithin die Usninsäure das stärkste Drehungsvermögen, ja diese Säure gehört sogar zu den stärkst-drehenden Substanzen überhaupt.

Farbe. Die meisten Flechtensäuren sind farblos, doch existieren auch eine ganze Reihe gefärbter Vertreter. Letztere weisen entweder gelbe oder rote, selten braune Farbtöne auf. Blaue oder grüne Flechtensäuren sind bis jetzt unbekannt, mit Ausnahme des blauen Destrictins.

Durch mehr oder weniger intensiv gelbe, orangene oder rote Färbung ausgezeichnet erscheinen sämtliche bisher bekannt gewordene Pulvinsäurederivate, nämlich Vulpinsäure, Rhizocarpsäure, Coniocybsäure, Epanorin (zitronengelb), Pinastrinsäure (goldgelb), Stictaurin (orangegelb), Calycin (rot).

Usninsäure, Thiophansäure und Thiophaninsäure zeigen schwefelgelbe bis zitronengelbe Färbung.

Sämtliche bisher bekannt gewordenen Anthracenderivate besitzen Farbtöne, welche durch Gelb zum Rot bis zum Rot oder Violettbraun hindurch gehen: Parietin (goldgelb bis orangerot), Nephromin (ockergelb), Blastenin (orangerot), Rhodophyscin und Rhodocladonsäure (rot). Endococcin (gelb), Fragilin (gelb), Solorinsäure (rubinrot bis rotbraun), Orygmaeasäure (kupferrot bis violettbraun). Das nach seiner Stellung noch unbekannte Placodin ist kupferrot.

Sämtliche zu den höheren Fettsäuren gehörige Flechtensäuren sind farblos. Dasselbe gilt von allen bisher bekannten Orcin- und Betaorcinderivaten.

Geschmack. Eine ganze Reihe von Flechtensäuren schmeckt beim Kauen mehr oder minder stark bitter, so Cetrarsäure, Cetratasäure, Leiphaemsäure, Leprarin, Patellarsäure, Pikrolicheninsäure, Pilosellsäure, Physodalsäure, Protocetrarsäure, Psoromsäure, Ramalinsäure, Terebratsäure, Usnarsäure, Zeorsäure, Fumar-Protocetrarsäure, Salazinsäure, Lecanorolsäure, Olivetorsäure, Scopulorsäure, Kullensissäure, Lecanorolsäure, Saxatilsäure, Divaricatsäure.

In der Benzolreihe sind Bitterstoffe häufig, in der Fettreihe selten.

Bei der Prüfung auf Bitterkeit tut man am besten, eine nicht gar zu minimale Probe zu nehmen, sie ordentlich zu kauen und mit dem Speichel einige Zeit in Berührung zu

lassen. Anderenfalls bleibt die Geschmacksprobe leicht unsicher.

Elektrische Leitfähigkeit. Wie für andere Substanzen, so hat man in neuerer Zeit auch für Flechtensäuren die elektrische Leitfähigkeit als Mittel zur Bestimmung der Basizität und des Molekulargewichts benutzt.

Löslichkeitsverhältnisse. Die meisten Flechtensäuren sind in kaltem Wasser völlig unlöslich, die übrigen sehr schwer löslich. Von einem Ausgewaschenwerden der Flechtensäuren aus dem Flechtenkörper (durch die atmosphärischen Niederschläge, Regen, Tau, Schneewasser) kann daher so gut wie keine Rede sein. Wenn O. Hesse behauptet, daß die in Wasser leicht lösliche Everninsäure in Flechten vorkomme, so bedarf diese Angabe noch der Bestätigung.

Von Äther und Aceton werden alle Flechtensäuren in Lösung gebracht, von Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig die meisten; doch ist Benzol für eine ganze Reihe jener Körper ein sehr schlechtes Lösungsmittel. Ligroïn, Benzin und Petroläther lösen fast durchgängig schwer oder gar nicht. Wässrige Ätzalkalien lösen im allgemeinen leicht, von wässrigen kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden werden Carbonsäuren leicht, Lactone schwer oder auch gar nicht gelöst. Zeorin, Leprarin, Caperin, Caperidin u. A. sind in allen Alkalien völlig unlöslich.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die meisten Flechtensäuren und zwar gewöhnlich unter Farbenänderung.

Darstellung der Flechtensäuren. Da die Flechten sich im allgemeinen nicht besonders reichen Gehaltes an Flechtensäuren erfreuen, so wird meistens die Verarbeitung größerer Thallusmengen notwendig, namentlich wenn die Aufgabe vorliegen sollte, sämtliche vorhandene Flechtensäuren zu gewinnen.

Bezüglich der größeren und gemeineren, als Strauch- oder Laubformen auftretenden Flechtenspezies, wie z. B. gewisser *Usnea-*, *Cetraria-*, *Ramalina-*, *Evernia-*, *Parmelia*, *Peltigera-*, *Squamaria-*, *Cladonia*-Arten usw. macht die Materialbeschaffung im ganzen keine allzugroßen Schwierigkeiten.

Wesentlich anders aber liegen im allgemeinen die Verhältnisse bezüglich der selteneren Strauch- und Laubflechten, sowie bezüglich der sogenannten Kleinflechten. Hier ist die

Beschaffung von ausreichenden Rohmaterialien meistens mit gewissen, oft sogar sehr großen Schwierigkeiten verknüpft, weil sie nur unter besonders günstigen Verhältnissen reichlich und in reinen Vegetationen auftreten. Von den kleineren *Lecanoreen, Lecideen, Graphideen, Calycieen* usw. gelingt es oft erst durch Jahre langes Sammeln soviel Material zusammenzubringen, daß man wenigstens den oder die vorherrschenden Stoffe in einigermaßen genügender Quantität darzustellen vermag.

Für viele Fragen ist es von Wichtigkeit, mit völlig einheitlichem, d. h. nur einer einzigen Flechtenspezies angehörigem Material zu arbeiten. Um diese Einheitlichkeit beurteilen zu können, sind unbedingt lichenologische Kenntnisse notwendig. Wer daher keine genügende Kenntnis der Flechtenformen besitzt, muß sich das Material durch einen sicheren Lichenologen bestimmen lassen. Die meisten Botaniker sind dazu nicht imstande.

Es ist namentlich früher vielfach vorgekommen, daß Chemiker die zu untersuchenden Flechten sich durch ungenügend orientierte Botaniker haben bestimmen lassen, oder gar glaubten, diese Bestimmungen selbst vornehmen zu können. Die Folge war, daß sie mit unrichtig bestimmten Flechten arbeiteten, und daß dann spätere Forschungen, die sich auf ganz dieselben, aber richtig bestimmten Spezies bezogen, zu ganz anderen Resultaten gelangt sind.

Zur Illustration des Gesagten seien hier nur zwei Beispiele angeführt.

Stenhouse fand in *Evernia prunastri* die für diese Flechte sehr charakteristische Evernsäure; Rochleder und Heldt dagegen, die ebenfalls mit *Evernia prunastri* zu arbeiten glaubten, erhielten statt Evernsäure Lecanorsäure, von der in jener Flechte auch nicht eine Spur vorkommt. Sie hatten eben ein durchaus unrichtig bestimmtes Material vor sich gehabt.

Alms wies nach, daß der intensiv bittere Geschmack der *Pertusaria amara* auf der Gegenwart der von ihm Pikrolichenin genannten Flechtensäure beruht. Zopf bestätigte dies. O. Hesse aber bestritt das Vorkommen des Pikrolichenins in jener Flechte; er hatte nämlich eine ganz andere Pertusaria untersucht.

Sollen die Flechtensäuren möglichst vollständig aus den Flechten herausgenommen werden, so müssen letztere zuvor getrocknet und dann möglichst weitgehend zerkleinert werden.

Das Trocknen darf im allgemeinen nicht bei Temperaturen über 40° vorgenommen werden, weil manche Flechtensäuren dabei Veränderungen erleiden. Wollte man z. B. die isländische Flechte (Cetraria islandica) durch anhaltendes Trocknen in der Prallsonne oder im Kachelofen einer Temperatur von 70—80° aussetzen, so würde von der Protolichesterinsäure, die sich bei dieser Temperatur in Dilichesterinsäure umwandelt, wahrscheinlich gar nichts zu erhalten sein. Dagegen würde man, wenn es darauf ankäme, aus einer Bartflechte (Usnea) nur Usninsäure zu gewinnen, diese Flechte nach Widmans Vorgange ruhig bei 80° trocknen können, denn Usninsäure bleibt hierbei intakt.

Im allgemeinen genügt es für die Zwecke des Trocknens vollständig, wenn man die Flechtenmassen in einem Raume ausbreitet, der Wohntemperatur hat, und sie öfters umwendet. Flechten, welche mit leicht abfallenden Soredien oder Isidien besetzt sind, breite man auf Papier aus, damit das abgefallene Pulver, das gewöhnlich am Flechtensäure-reichsten ist, nicht verloren gehe.

Die Zerkleinerung, die möglichst weit gehen muß, nimmt man entweder durch Zerschneiden oder durch Zerreiben vor. Die mehr krustigen Formen wie Lecanoren und Lecideen lassen sich meist ohne besondere Mühe fein pulvern; die im allgemeinen mehr zähen Strauch- und Krustenflechten müssen erst zerschnitten werden. Zum Zerschneiden größerer Flechtenmassen dienen Schneidemaschinen, wie sie in den großen Drogenhandlungen benutzt werden.

Sehr dünne Gestein bewohnende Krustenflechten, die sich ohne Verluste an Material nicht abtrennen lassen, ebenso Borke bewohnende dünnkrustige Formen, die man nur in kleiner Menge hat, beläßt man am besten auf den grob zertrümmerten Substraten.

Da es von großer Wichtigkeit ist, die Flechtensäuren unverändert zu gewinnen, so ergibt sich die Notwendigkeit, zum Ausziehen der Flechtenmassen indifferente Lösungsmittel zu verwenden. Solche sind Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Petroläther, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff.

Dagegen sind Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig, Kalkmilch, Barytwasser, Lösungen der Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien im allgemeinen zu vermeiden, weil sie partielle oder totale Spaltungen oder sonstige Umwandlungen der Flechtensäuren hervorrufen können. Wollte man z. B. *Sticta aurata* mit kochendem Alkohol ausziehen, so würde man von dem in der Flechte vorhandenen Stictaurin nichts erhalten, weil es durch den Alkohol leicht gespalten wird in Calycin und Pulvinsäureanhydrid. Oder wollte man unsere gemeine *Parmelia fuliginosa*, die reichlich Lecanorsäure enthält, mit heißem Eisessig extrahieren, so würde man statt dieser Säure Orsellinsäure bekommen.

Auch das Chloroform, das zum Zwecke größerer Haltbarkeit bekanntlich einen kleinen Zusatz von Alkohol erhält, erweist sich durch diesen vielfach als nicht indifferentes Lösungsmittel und darf daher z. B. zur Extraktion von Stictaurin-haltigen Flechten nicht verwandt werden.

Früher hatte man von diesen Tatsachen keine Ahnung, und so konnte es geschehen, daß man aus gewissen Flechten Stoffe erhielt, die in ihnen tatsächlich nicht existieren (z. B. Hesses Ceratophyllin oder Gerdings Physodin).

Im günstigsten Falle werden bei Anwendung von nicht indifferenten Lösungsmitteln die Ausbeuten geringer. So konnte z. B. Paternò aus einer *Lecanora* bei Anwendung von Kalkmilch nur 4% Usninsäure erhalten, bei Erschöpfung mit einem indifferenten Auszugsmittel (Äther, Chloroform) dagegen 9—10%.[1])

Unter den genannten indifferenten Auszugsmitteln sind ganz allgemein anwendbar Äther und Aceton, die beide alle bisher bekannten Flechtensäuren, zumal in der Wärme, bei genügend langer Extraktion vollständig in Lösung bringen. Benzol löst zwar manche Flechtensäuren recht gut, eine ganze Reihe aber schwer oder gar nicht. Ligroïn und Petroläther, die den Vorteil haben, daß sie von Chlorophyll

[1]) Die Anwendung von Lösungen der Alkalien, kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden als Auszugsmittel, scheint nach meinen Erfahrungen, ganz abgesehen von etwaigen Zersetzungswirkungen, in manchen Fällen den Nachteil zu haben, daß die Membranen der Flechtenhyphen in Quellung geraten, verschmelzen, und die an ihrer Oberfläche befindlichen Flechtensäureablagerungen infolgedessen nicht vollständig in Lösung gehen.

und Harzen sehr wenig aus den Flechten herausnehmen, sind, weil die meisen Flechtensäuren in ihnen sehr schwer löslich oder unlöslich sind, nur in relativ wenigen Fällen mit Vorteil als Auszugsmittel zu verwenden. Ich selbst ziehe neuerdings dem Äther Aceton vor, weil es auch diejenigen Substanzen relativ gut löst, die in Äther sehr schwer löslich sind.

Mitunter ist eine Verwendung von zwei Auszugsmitteln nach einander von Vorteil. Handelt es sich z. B. um eine Flechte, die nur Usninsäure und Fumar-Protocetrarsäure enthält, so wird man mit Benzol ausschließlich Usninsäure erhalten, bei nachfolgender Extraktion mit Aceton ausschließlich Fumar-Protocetrarsäure.

Das Ausziehen wird natürlich bei Anwendung von Wärme beschleunigt. Über die Feuergefährlichkeit mancher Lösungsmittel muß der Experimentator selbstverständlich orientiert sein.

Kleine Flechtenmengen extrahiert man in Soxhlet'schen oder ähnlichen Apparaten. Für etwas größere verwende ich 1—1½ Liter enthaltende Kolben, in denen ich die Flechtenmassen wiederholt am Rückflußkühler auskoche.

Bei gesteinbewohnenden Krusten, die sich nicht abtrennen lassen, verfahre ich so, daß ich die Steinstücke in hohe Porzellangefäße oder Steintöpfe schichte und sie mit dem betreffenden Lösungsmittel übergieße. Selbstverständlich müssen die zu extrahierenden Thalli von allen Verunreinigungen, namentlich fremden Flechtenteilen, Moosen usw. sorgfältig befreit sein. Ebenso hat man mit Parasiten behaftete Exemplare sorgfältig zu entfernen, was nur dem Kenner gelingt. Manche Flechtenarten erleiden bei jahrzehntelanger Aufbewahrung mehr oder minder weitgehende Veränderungen ihrer Flechtenstoffe, wie man schon aus den mehr oder minder bedeutenden Farbenveränderungen (Rötung, Bräunung) erkennt. Solche alten Materialien (z. B. von Usnea- oder Roccellaarten) sind nur mit Vorsicht zu Flechtenstoffuntersuchungen zu benutzen, keinesfalls mehr für genaue quantitative Bestimmungen zu verwerten.

Aus den filtrierten und vereinigten Auszügen gewinnt man durch Abdestillieren des Lösungsmittels eine mehr oder minder reiche Kristallmasse. Sie stellt meistens ein Gemisch von zwei oder mehreren kristallisierenden Stoffen dar, begleitet von Chlorophyll, Wachs, Harz, Fetten, die je nach der

Natur des Auszugsmittels mehr oder minder reichlich vorhanden sind.

Vielfach gibt schon die mikroskopische Untersuchung der rohen Kristallmasse, die man nie unterlassen sollte, einen ungefähren Anhalt, wie viel verschiedene kristallisierende Körper vorhanden sind.

Es kommt nun darauf an, die in dem Destillationsrückstande vorhandenen Stoffe voneinander und von den nicht kristallisierenden Verunreinigungen (Harz, Chlorophyll, Wachs, Fett) zu trennen.

Im allgemeinen darf dies wiederum nur mit den oben genannten indifferenten Lösungsmitteln geschehen. Lösungen von Alkalien, alkalischen Erden, starke Alkohole, Eisessig usw., sind, zumal in der Wärme, nur in den Fällen anwendbar, wo man bereits weiß, daß diese Mittel einen oder den andern der kristallisierenden Bestandteile des Rückstandes nicht etwa teilweise oder auch total verändern. Welche Mittel zur Trennung am geeignetsten sind, ist durch Ausprobieren im Kleinen zu finden.

In Fällen, wo im Rückstande nur zwei Flechtenstoffe vorhanden sind, läßt sich eine Trennung meist leicht bewerkstelligen. Mit steigender Zahl treten mehr oder minder große Schwierigkeiten entgegen, zu deren Beseitigung eine gewisse Erfahrung gehört.[1])

Die abgetrennten Stoffe müssen ein jeder für sich gereinigt werden, bis zur Konstanz des Schmelzpunktes. Man wählt hierfür zur größeren Sicherheit zunächst stets Umkristallisieren aus einem indifferenten Lösungsmittel, in welchem der betreffende Stoff schwer löslich ist; hin und wieder ist aber auch Lösen in Kalkmilch, verdünnten kohlensauren Alkalien oder Ätzalkalien und Ausfällen mit einer Säure angezeigt, sowie Umkristallisieren aus Alkoholen oder aus Eisessig; doch darf man genannte Mittel nur dann in Anwendung

[1]) Zur Abtrennung farbiger Substanz, die in nur kleiner Menge als Gemisch vorhanden sind, leistet die Kapillaranalyse von Goppelsröder I oft gute Dienste. Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen folgende: Man hängt breite, an einem Stativ befestigte Filtrierpapierstreifen in die verdünnte Lösung des Gemisches. Die Lösung steigt kapillar in dem Papier auf; die gefärbten Stoffe scheiden sich hierbei in Zonen ab. Man schneidet die gefärbten Zonen aus, löst den Farbstoff jeder Zone für sich auf und läßt zur weiteren Reinigung die Lösung wieder in Filtrierpapier aufsteigen. Eventuell werden diese Vornahmen wiederholt.

bringen, wenn man sich bereits überzeugt hat, daß keine Gefahr einer Umwandlung der betreffenden Stoffe besteht.

An dieser Stelle möchte ich noch das Verfahren von O. Hesse erwähnen, welches darin besteht, daß man aus dem rohen ätherischen Auszuge, den man vorher durch Abdestillieren etwas einengen kann, durch wiederholtes Auswaschen im Scheidetrichter mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Kaliumbikarbonat oder Natriumbikarbonat die säureartigen Anteile hinwegschafft und durch Ausfällen der Waschflüssigkeit mit Salzsäure gewinnt. Hierauf destilliert man den entsäuerten Äther ab und gewinnt auf diese Weise etwa vorhandene Anteile, die nicht typischen Säurecharakter zeigen (wie z. B. Lactone oder neutrale Körper). Dieses Verfahren ist zwar im allgemeinen ganz rationell, aber in manchen Fällen tritt durch das Alkali Zersetzung ein (z. B. bei der Fumarprotocetrarsäure).

Zur Identifizierung der gewonnenen Stoffe dient wesentlich mit der Schmelzpunkt. Die meisten Flechtensäuren zeigen einen scharfen Schmelzpunkt, manche schmelzen überhaupt nicht, sondern verkohlen bei steigender Temperatur allmählich (z. B. Salazinsäure, Usnarsäure, Fumarprotocetrarsäure). In den älteren Arbeiten fehlen leider vielfach Angaben über den Schmelzpunkt.

Wie schon früher erwähnt, sind die Kristallformen vieler Flechtensäuren so charakteristisch, daß sie gleichfalls mit zur Erkennung dienen können. Ferner kommen bei der Unterscheidung die Löslichkeitsverhältnisse in indifferenten und anderen Lösungsmitteln, Farbreaktionen mit Alkalien, alkalischen Erden, starken Mineralsäuren, Chlorkalk usw. in Betracht.

In manchen Fällen gibt auch die Spektralanalyse gefärbter Lösungen gute Erkennungsmerkmale an die Hand. Hierzu bedient man sich, wenn nicht ein größerer Spektralapparat zur Verfügung steht, des Zeißschen Spektralokulars; eventuell des Quarzspektographen, mit dem Tschirch I einige von Zopf dargestellte Flechtensäuren untersuchte.

Zur sicheren Unterscheidung und Identifizierung reichen aber vielfach die physikalischen Eigenschaften allein nicht aus. Vielmehr wird es nötig, charakteristische Derivate der betreffenden Substanz darzustellen, wie Salze, Ester, Acetylverbindungen, Spaltungsprodukte usw.

Zweiter Abschnitt.

Gruppierung der Flechtensäuren und Charakteristik der einzelnen Vertreter.

Die Flechtensäuren scheiden sich, wie bereits erwähnt, in solche, die der Fettreihe, und in solche, die der aromatischen Reihe oder Benzolreihe angehören.

Eine natürliche Gruppierung der Vertreter dieser beiden Reihen zu geben, ist vorläufig ganz unmöglich, weil uns die nötigen Kenntnisse bezüglich ihrer Konstitution fehlen. Hiernach kann die folgende Gruppenbildung keinen andern Wert beanspruchen, als den einer provisorischen, lediglich Übersichtszwecken dienenden Zusammenstellung, die hoffentlich bald durch eine bessere ersetzt wird.

Zur Fettreihe gehören erstens eine ganze Anzahl von farblosen Flechtensäuren, welche in Alkalien löslich sind und in der alkoholischen Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt werden; zweitens eine Gruppe ebenfalls farbloser Substanzen, die sich in Alkalien nicht lösen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid gleichfalls nicht gefärbt wird; drittens gefärbte Substanzen, die sich von der Pulvinsäure ableiten; viertens gefärbte Körper, die Acetylessigsäurederivate darstellen; fünftens die kleine Thiophaninsäuregruppe.

Aus der Benzolreihe kennt man bereits eine stattliche Anzahl von farblosen Flechtensäuren, welche bei gewissen Spaltungen Orcin oder dessen Homologe liefern. Ich glaubte sie daher unter dem provisorischen Namen der Orcinderivate vereinigen zu dürfen.

Mit einer Ausnahme sind sie sämtlich stickstofffrei. Sie lassen sich in mehrere, weiter unten näher zu charakterisierende Gruppen bringen

Außerdem kommen eine Reihe von gefärbten Flechtensäuren in Betracht, die als Anthracenderivate aufgefaßt werden dürfen.

Es bleibt dann noch eine kleine Anzahl aromatischer Flechtensäuren, die sich unter den genannten Gruppen zur Zeit nicht unterbringen lassen, und die ich daher in einem Anhang aufgeführt habe.

Bei der Charakteristik der einzelnen Vertreter wurden Literatur, Synonymik, Vorkommen, Darstellungsweise, kristallographische und optische Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnisse, Farbenreaktionen, Elementarzusammensetzung, Salze, Ester, Acetylderivate, Kondensationsprodukte, Spaltungsprodukte, Oxydations- und Reduktionsprodukte, Gestalt, Sitz und event. der mikrochemische Nachweis in Betracht gezogen.

A. Die Flechtensäuren der Fettreihe.

Gruppe I.

Farblose Substanzen, die in Alkalien löslich sind und in ihren alkoholischen Lösungen durch Eisenchlorid nicht gefärbt werden. Hierher gehören:

Lecasterinsäure	$C_{10}H_{20}O_4$	Smp.	116°
Lecasterid	$C_{10}H_{18}O_3$	„	105°
*Lecasterinsäure	$C_{10}H_{20}O_4$	„	116°
Hirtasäure	$C_{16}H_{24}O_6$	„	136—137°
*Norhirtasäure			
Pleopsidsäure	$C_{17}H_{28}O_4$	„	131—132°
*Pleopsidin			43°
Roccellsäure	$C_{17}H_{32}O_4$	„	128°
*Roccellsäureanhydrid	$C_{17}H_{30}O_3$		ein Öl
Oxyroccellsäure	$C_{17}H_{32}O_5$	„	128°
*Oxyroccellsäureanhydrid	$C_{17}H_{30}O_4$	„	82°
*Verbindung	$C_{34}H_{62}O_9$	„	
Protolichesterinsäure	$C_{19}H_{34}O_4$	„	104—105°
*Lichesterinsäure	$C_{19}H_{32}O_4$	„	124—125°
*Lichesterinsäure-Methylester	$C_{19}H_{31}O_3 . CH_3$	„	96—97°
*Lichesterinsäure-Aethylester	$C_{19}H_{31}O_3 . C_2H_5$	„	60°
*Lichesterylsäure	$C_{18}H_{34}O_3$	„	83—84°
Lepranthasäure	$C_{20}H_{32}O_2$	„	111—112°
Paralichesterinsäure	$C_{20}H_{34}O_5$	„	182—183°
Rangiformsäure	$C_{21}H_{36}O_6$	„	102°

*Dihydro-Rangiformsäure	$C_{21} H_{36} O_6 + 2 H_2O$	Smp.	84°
*Norrangiformsäure	$C_{20} H_{34} O_6$	„	119°
Plicatsäure	$C_{21} H_{36} O_9$	„	133°
Rhizoplacsäure	$C_{21} H_{40} O_5$	„	113°
Orbiculatsäure	$C_{22} H_{36} O_7$	„	82°
Caperatsäure	$C_{22} H_{38} O_8$	„	131—132°
Caperatid	$C_{22} H_{36} O_6$	„	47°
*Norcaperatsäure	$C_{21} H_{36} O_8$	„	138°
Leiphaemsäure	$C_{22} H_{46} O_5$	„	114—115°
Saxatsäure	$C_{25} H_{40} O_8$	„	115°
Fimbriatsäure		„	98°
Hirtinsäure		„	98°

Protolichesterinsäure (Zopf 1902).

Lit: Zopf XVI, 39—48. 49. 50. 53. Hesse XVI, 27—34.

Synonym: α-Protolichesterinsäure Hesse XVI, 27. (1903).[1])

Vorkommen: In verschiedenen Cetrarien: *C. islandica* (L.), var. *vulgaris* Schaer. (Zopf XVI, 52); *C. cucullata* Bell. (Zopf XVI, 39); *C. chlorophylla* (Humb.) (Zopf XVI, 48); *C. complicata* Laurer (Zopf XVI, 50); *C. stuppea* (Fw.) Zopf XIX, 64; *C. aculeata* (Schreber) Fr. Zopf XIX, 64.

Darstellung: Aus *C. islandica* kann man die Säure nach Zopf XVI, 54 gewinnen durch Ausziehen der fein zerschnittenen Thalli mit Äther, Abdestillieren des Lösungsmittels, Waschen des Rückstandes mit kleinen Mengen kalten Benzols zur Hinwegschaffung der grünbräunlichen Schmieren, Aufnehmen des Rückstandes mit kaltem Äther (wobei Fumar-Protocetrarsäure als sehr schwer löslich zurückbleibt), Verdunstenlassen des Äthers und viermaliges Umkristallisieren der so erhaltenen Kristallmasse aus (nicht über 50°) erwärmtem Benzol.

Eigenschaften: Die Säure kristallisiert aus Benzol, Benzin, Äther, Chloroform in Gestalt von dünnen, rhombischen, perlmutterglänzenden Blättchen. Die Auslöschungsrichtung derselben fällt mit der Diagonale zusammen. Der spitze Winkel der breitrhombischen Flächen betrug etwa 84°.

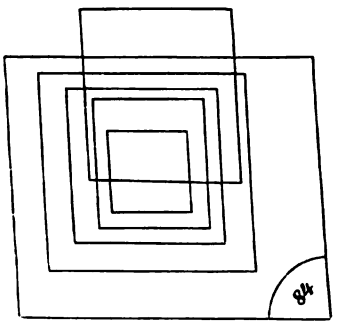
Bei sehr langsamem Auskristallisieren aus 50 proz. Alkohol oder einem Gemisch von Alkohol und Äther gelang es Zopf

[1]) Was Hesse als β- und γ-Lichesterinsäure beschrieb, muß nach Hesse XVI. 36 gestrichen werden als nicht existierend.

XVI, 40 dickere, rhombische Platten und prächtig entwickelte, stark lichtbrechende Pyramidenformen zu erhalten (Fig. 5). Letztere waren entweder vierseitig (*a*—*d*) oder häufiger sechsseitig (*f*, *g*). Die Basis der sechsseitigen Pyramiden zeigte gewöhnlich die Form von *g* und *h*.

Die Kristalle sind hemimorph und gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an. Die Auslöschungen liegen parallel der Hauptachse. Häufig erscheinen die Flächen der Pyramide nicht eben, sondern konvex; mitunter geht die Rundung der Flächen soweit, daß fingerhutartige Formen entstehen (*i*).

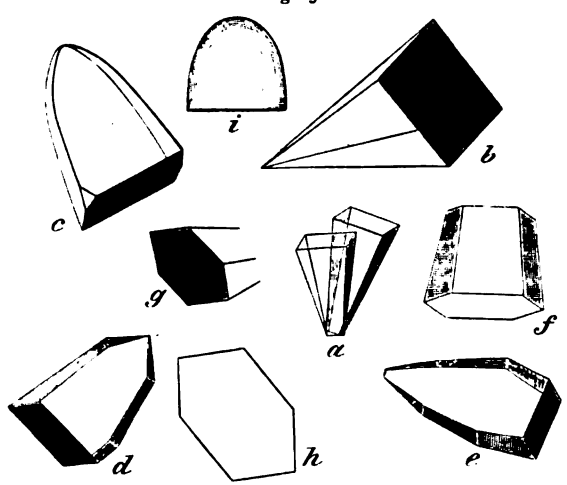
Fig. 4.



Protolichesterinsäure, in rhombischen Tafeln, aus Benzol, 60fach. Nach Zopf.

Dem hemimorphen Charakter der Kristalle entsprechend erwies sich die Säure als optisch aktiv, und zwar ergab die Untersuchung des Zopf'schen Originalpräparates durch H. Salkowski in der Chloroformlösung Rechtsdrehung: (a) D = + 12,1 (Temperatur 19,5°, Gehalt der Lösung 2,23). Siehe Zopf XVI, 41.

Fig. 5.



Pyramidenförmige, hemimorphe Kristalle der Protolichesterinsäure, langsam aus schwachem Alkohol kristallisiert; *a*—*d* vierseitig, *f*—*h* sechsseitig, *h* von der Basis aus gesehen, *i* fingerhutartig, 200—400fach. Nach Zopf.

Die aus Benzol kristallisierte Protolichesterinsäure schmilzt nach Zopf bei 103—104°.

Sie löst sich sehr leicht in kaltem Äther und kaltem absoluten Alkohol; von Benzol wird sie beim Erwärmen ebenfalls reichlich aufgenommen, um beim Erkalten in der Hauptmenge wieder ausgeschieden zu werden; dasselbe gilt von

schwachem (50 proz.) Alkohol; Chloroform löst schon in der Kälte leicht.

Die Säure löst sich ferner in allen Alkalien, auch in verdünnter wässriger Lösung von Natriumbikarbonat, aus der sie durch Salzsäure ausgefällt wird.

Die mit wässriger Kalilauge hergestellte Lösung schäumt beim Schütteln nach Art von Seifenlösungen.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren weder violett noch rot gefärbt.

In Sodalösung gelöst reduziert die Säure Permanganatlösung schon in der Kälte augenblicklich, was auf Anwesenheit ungesättigter Reste hindeutet.

Zusammensetzung: Die Analyse von einer Probe A, aus *Cetraria cucullata* und von einer Probe B aus *Cetraria islandica* var. *platyna*, beide durch 5—6maliges Umkristallisieren aus auf 55° erwärmtem Benzol gereinigt, ergaben lufttrocken folgende Werte (Zopf XIII, 354):

	Berechnet für		Gefunden für A		Gefunden für B		
	$C_{19}H_{32}O_4$	$C_{19}H_{34}O_4$	I	II	I	II	Mittel
C	70,37	69,95	70,03	70,06	69,73	70,06	69,97
H	9,88	10,42	9,87	10,18	10,29	10,22	10,14

	Berechnet für		Gefunden durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge		
	$C_{19}H_{32}O_4$	$C_{19}H_{34}O_4$			
Molgew.	324	326	328	321	Mittel 324,5

Hesse XVI, 29 dagegen fand bei der Verbrennung ganz andere Zahlen.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$	Gefunden		
		I	II	III
C	66,20	66,20	66,65	66,47
H	9,27	9,33	9,50	9,45

Wie diese Differenz zu erklären ist, weiß ich nicht.

Salze.

Das Silbersalz (Zopf XVI, 295) entsteht, wenn man zu der bei der Titration erhaltenen Lösung des Natriumsalzes, nach Wegnahme der überschüssigen Natronlauge durch 1—2 Tropfen verdünnter Salpetersäure, Silbernitratlösung zusetzt, in Form eines flockigen, beim Trocknen im Vakuum an Gewicht nicht verlierenden Niederschlages.

Berechnet:	Gefunden
für das Mittel der gefundenen Äquivalentgewichte (325) 25,0% Ag.	
für die kleinere Äquivalentzahl (321) 25,2% Ag.	25,99%

Spaltungsprodukte der Protolichesterinsäure.

1. Lichesterinsäure.

Wird Protolichesterinsäure mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht (z. B. 0,2 g mit 6 ccm Essigsäureanhydrid), so entsteht nach Zopf XVI, 45 neben geringen Harzmengen Lichesterinsäure. Man kann sie durch wiederholtes Umkristallisieren aus schwachem warmen Alkohol reinigen.

Erhitzt man Protolichesterinsäure mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre bei 155 160° $^3/_4$ Stunden lang (z. B. 0,2 g mit 3 ccm Alkohol), so entsteht eine klare, kaum bräunlich gefärbte Lösung. Die Röhre läßt sich nicht aufblasen, weil kein Druck vorhanden ist. Beim Versetzen der Reaktionsflüssigkeit mit ein paar Tropfen Wasser bis zur beginnenden Trübung kristallisiert ebenfalls Lichesterinsäure aus, die man durch Umkristallisieren aus schwachem Alkohol oder aus warmem Benzol reinigt (Zopf XVI, 43). Man kann nach Zopf (XVI, 45) selbst schon durch sehr anhaltendes Kochen mit absolutem Alkohol eine teilweise Umwandlung der Protolichesterinsäure in Lichesterinsäure bewirken.

Über die Lichesterinsäure haben bereits 1845 Knop und Schnedermann II, 159—164 wichtige Mitteilungen gemacht; später arbeiteten darüber Hilger und Buchner I, O. Buchner I, Hesse IX, 303—306; XII, 345 und Sinnhold I, auf dessen sorgfältigen Untersuchungen fast die ganze folgende Darstellung basiert.

Alle diese Forscher glaubten, daß die Säure in *Cetraria islandica* vorkomme, was Zopf XVI, 52 widerlegte, indem er zeigte, daß dieser Körper ein Umwandlungsprodukt der Protolichesterinsäure ist, das jene Forscher nur deshalb erhielten, weil sie zur Darstellung sich nicht indifferenter Mittel bedienten. Bisher ist Lichesterinsäure noch in keiner Flechte nachgewiesen.

Eigenschaften: In völlig reinem Zustande schmilzt Lichesterinsäure (nach Sinnhold I, 507) bei 124—125°, was Boehm (bei Sinnhold I, 504 Anm.) bestätigte. (Knop und Schnedermann [II, 180] hatten 120° gefunden.) Nach dem Schmelzen erstarrt sie bei 120–122° wieder kristallinisch.

Aus heißem verdünnten Alkohol kristallisiert sie beim Erkalten in Form von teils rhombischen Blättern oder Platten, welche perlmutterartig glänzen.

In der Chloroformlösung ist die Säure optisch aktiv, und zwar rechtsdrehend. In Wasser unlöslich, in Äthyl- und Methylalkohol, heißem Eisessig, heißem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, in Petroläther, Aceton und heißem verdünnten Alkohol weniger leicht löslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchloridspuren keine Farbreaktion. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt die Säure ohne zu verkohlen, gegen konzentrierte Schwefelsäure ist sie auch beim Erhitzen auf 100° beständig, ebenso gegen rauchende Salpetersäure. Kaliumpermanganat, einer mit Soda hergestellten Lösung der Säure zugefügt, wird in der Kälte auch nach stundenlangem Stehen nicht reduziert; Brom wirkt weder auf die gepulverte trockne Säure noch auf ihre Lösung in Eisessig ein. Wässrige Kali- oder Natronlauge lösen die Säure langsam schon in der Kälte, fast momentan in der Wärme. Auch von Natriumcarbonatlösung wird sie bei ca. 100° aufgenommen unter schwacher Kohlensäureentwicklung Diese kalischen Lösungen wie auch die ammoniakalische sind farblos und schäumen beim Schütteln wie Seifenlösungen.

Bringt man einige Lichesterinsäurekristalle in Wasser, setzt Ammoniak hinzu und schüttelt um, so trübt sich die Mischung sehr stark und es scheiden sich massenhaft feine Nadeln aus; bei leichtem Erwärmen löst sich alles wieder zur farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten allmählich feine dünne Prismen von lichesterinsaurem Ammon abscheidet (nach Sinnhold).

Die Elementaranalysen von Sinnhold ergaben folgende Werte:

Berechnet für $C_{19}H_{32}O_4$:		Gefunden:							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C	70,37	69,57	70,43	70,08	69,92	70,03	70,07	70,22	69,70
H	9,88	9,63	9,98	9,72	9,43	9,68	9,67	9,87	10,19

Diese Resultate stimmen mit denen von Schnedermann und Knop, passen aber besser zur Formel $C_{19}H_{32}O_4$ als zu der von Strecker aus Schnedermann und Knops Analysen berechneten: $C_{14}H_{24}O_8$ und gar nicht zu der von Hilger und Buchner: $C_{48}H_{76}O_{18}$.

Die von Sinnhold ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmanns Siedemethode ergab im Mittel 305 resp. 318 (die Formel $C_{19}H_{32}O_4$ verlangt 324), spricht also zu Gunsten seiner Formel. Auch die Sinnholdschen Analysen der lichesterinsauren Salze stützen die Formel $C_{19}H_{32}O_4$ und die Annahme, daß die Säure einbasisch ist.

Salze der Lichesterinsäure.

1. Lichesterinsaures Kalium. Von Sinnhold I, 509 in der Weise hergestellt, daß er eine Quantität der Säure in der berechneten Menge $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge auflöste, filtrierte und die Lösung auf dem Wasserbade eindampfte. Mit fortschreitender Konzentration färbte sich die Lösung gelblich und schied schleimige gelbliche Flocken ab. Der feste, gelbe Rückstand wurde aus Aceton umkristallisiert, aus welchem sich das Kalisalz, wie auch aus der Chloroformlösung, in weißen sternförmigen Nadelgruppen ausschied. Sehr hygroskopisch und daher leicht löslich in Wasser, löslich auch in Chloroform, Aceton, Äther, Methyl- und Äthylalkohol, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Benzol- und Petroläther.

Die Analyse des aus Aceton umkristallisierten, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes ergab:

Berechnet für $C_{19}H_{31}O_4K$:	Gefunden im Mittel:
10,77 % K	10,79 % K

Die Lichesterinsäure ist hiernach, wie nach der Molekulargewichtsbestimmung und einem weiteren von Sinnhold angeführten Versuche einbasisch. In den heißen Lösungen des Kalisalzes ist, wie Sinnhold fand, freie Lichesterinsäure etwas löslich! Eine überschüssige Lichesterinsäure gelöst enthaltende heiße Lösung des Kalisalzes trübt sich nach Sinnhold beim Erkalten allmählich und es scheiden sich beim Schütteln feinste fadenförmige Kristalle von Lichesterinsäure ab.

2. Lichesterinsaures Ammon $C_{19}H_{35}O_4N$ Dieses für die Lichesterinsäure charakteristische Salz stellte Sinnhold I, 510 durch Lösen der Säure in verdünnter Ammoniaklösung unter Erwärmen dar. Die aus der erkalteten Lösung abgeschiedenen feinen Prismen wurden nach dem Abfiltrieren an der Luft getrocknet. Sie zeigen Atlasglanz, schmelzen

bei ca. 106° und können aus heißem Wasser bequem umkristallisiert werden. Sie lösen sich leicht in heißem Wasser, Benzol und Aceton, schwer in Petroläther und Schwefelkohlenstoff, mäßig leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und viel kaltem Wasser.

3. Lichesterinsaures Silber $C_{19}H_{31}O_4Ag$ erhielt Sinnhold durch Zusatz von Silbernitrat zu einer filtrierten neutralen Lösung von lichesterinsaurem Kali, im andern Falle durch Zusatz von Silbernitrat zu einer ammoniakalischen Lichesterinsäurelösung. In beiden Fällen wurde die Lichesterinsäure in der Wärme gelöst und die gehörig verdünnte Lösung vor dem Silbernitratzusatz nur soweit abgekühlt, daß keine Abscheidung von lichesterinsaurem Ammon erfolgte.

Das Silbersalz wurde auf diese Weise als ein weißer stark gelatinöser Niederschlag gewonnen und unter Lichtabschluß auf Fließpapier, dann im Vakuumexsikkator getrocknet. Es ist unlöslich in Wasser, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Petroläther und kaltem Alkohol, leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, heißem Alkohol und heißem Benzol.

4. Lichesterinsaures Kupfer $C_{38}H_{62}O_8Cu$ entsteht nach Sinnhold I, 511 als himmelblauer amorpher Niederschlag, wenn man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfat versetzt. Es konnte nicht kristallisiert erhalten werden, ist leicht löslich in Aceton und Benzol, etwas weniger leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

5. Lichesterinsaures Calcium $C_{38}H_{62}O_8.Ca$ bereitete Sinnhold I, 512 durch Fällen einer frischen neutralen filtrierten Lösung des Kalisalzes mit überschüssiger Calciumnitratlösung. Es ist amorph weiß. färbt sich aber nach dem Auswaschen und beim Trocknen bei 100° gelb, löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther, wenig in kaltem und heißem Wasser, löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Chloroform, noch leichter in heißem Methyl- und Äthylalkohol.

6. Lichesterinsaures Baryum $C_{38}H_{62}O_8.Ba$. Von Sinnhold durch Fällung der wässrigen Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum erhalten. Es bildet ebenfalls ein amorphes weißes, sich beim Trocknen bräunlich färbendes Pulver. Unlöslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff. Benzol; schwer

löslich in Ather, Methyl- und Äthylalkohol, kaltem und heißem Wasser, leichter löslich in Aceton und warmem Chloroform, am reichlichsten in warmem Methyl- und Äthylalkohol, und scheidet sich wie das Calciumsalz aus allen Lösungen amorph ab.

Ester der Lichesterinsäure.

Den Methylester erhielt Sinnhold durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung der Säure bis zur Sättigung, Eingießen des Reaktionsprodukts in viel Wasser, Auswaschen des erhaltenen Niederschlags und Trocknen über Schwefelsäure. Aus Alkohol umkristallisiert erscheint er in Form von farblosen flachen Prismen, die bei 45° erweichen und bei 96 97° schmelzen, in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff sehr wenig, in Wasser unlöslich sind.

Nach Sinnhold läßt sich der Methylester auch erhalten durch Umsetzung von lichesterinsaurem Silber in ätherischer Lösung mit Jodmethyl bei Wasserbadtemperatur am Rückflußkühler.

Den Äthylester stellte Sinnhold durch Einwirkung von Jodäthyl auf lichesterinsaures Silber dar. Er schmolz bei 60°, zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Methylester, verriet aber nur wenig Neigung zu kristallisieren.

	Berechnet für $C_{19}H_{31}O_3 . C_2H_5$:	Gefunden:
C	71,59	71,61
H	10,22	10,70

Acetylprodukt der Lichesterinsäure.

Sinnhold erhielt bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lichesterinsäure stets die unveränderte, bei 124° schmelzende Säure wieder (Boehm, bei Sinnhold I, 504 Anm.).

O. Hesse IX, 303 gibt an, daß er hierbei ein bei 124° schmelzendes Acetylprodukt erhalten habe. Schon Boehm l. c. weist darauf hin, daß dieser Schmelzpunkt für ein Acetylprodukt auffällig hoch ist. Wahrscheinlich erhält Hesse bei jener Manipulation einfach Lichesterinsäure wieder. Meiner Auffassung nach erklärt sich die Sache so, daß Hesse von der Protolichesterinsäure (Zopf) ausging und durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids Lichesterinsäure erhielt. Auch der Sinnholdsche Versuch, die Benzolgruppe einzuführen, gelang nicht.

Spaltung der Lichesterinsäure mit Kalilauge.

Wird beispielsweise 1 g Lichesterinsäure mit 20 ccm 10proz. Kalilauge 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, so spaltet sich nach Sinnhold I, 515 die Säure in Lichesterylsäure und Kohlensäure. Die Lichesterylsäure fällt aus der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Reaktionsflüssigkeit als weiße Masse aus und kann durch Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren desselben gewonnen werden.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol, zuletzt aus Eisessig gereinigt, stellt die Lichesterylsäure breit rhombische Blättchen oder auch säbelformig gekrümmte schmale Prismen dar vom Schmelzpunkt 83,5—84 °. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Aceton, Methyl-, Äthylalkohol. Benzol, Chloroform und warmem Eisessig, weniger in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Brom und Permanganat wirken nicht auf die Säure ein. In Wasser suspendiert und mit Ammoniak versetzt, scheidet sie kein kristallinisches Ammoniumsalz ab. Die etwas konzentrierte ammoniakalische Lösung gibt auf Zusatz von Kupfersulfat oder Kupferacetat sofort einen aus blauen Nadeln bestehenden Niederschlag.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$	Gefunden		
		I	II	III
C	72,48	72,38	72,50	72,46
H	11,41	11,86	11,62	11,62

Durch die Molekularbestimmung nach Beckmanns Siedemethode wurde als Mittel gefunden $M = 296$; die Formel erfordert 298. Wie sich bei der Titrierung mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge zeigte, ist die Säure einbasisch.

Von Salzen der Lichesterylsäure stellte Sinnhold dar: das Silbersalz $C_{18}H_{33}O_3Ag$; es fällt nach Zusatz von Silbernitratlösung zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure als weiße, voluminöse amorphe Masse aus; und das Kupfersalz $(C_{18}H_{33}O_3)_2Cu$, das durch Versetzen einer neutralen Lösung des lichesterylsauren Kaliums mit der für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Cu$ berechneten Menge von Kupfersulfat erhalten wurde.

Auf Grund der Salzanalysen drückte Sinnhold die Entstehung der Lichesterylsäure aus der Lichesterinsäure durch die Gleichung aus:

$$C_{19}H_{32}O_4 + 2\,KOH = C_{18}H_{34}O_3 + K_2CO_3.$$

Der Beweis der Kohlensäureabspaltung ist von Sinnhold geführt worden.

Der Versuch, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Lichesterylsäure ein Acetylprodukt zu erhalten und damit eine Hydroxylgruppe in der genannten Säure nachzuweisen, schlug fehl. Die Lichesterylsäure ist bisher in Flechten nicht aufgefunden.

Verhalten der Lichesterinsäure gegen Kaliumpermanganat.

Wie zuerst Sinnhold zeigte, vermag die Säure, in Sodalösung gelöst, Permanganat nicht zu reduzieren. Auch auf Brom, Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagierte die Säure nicht.

2. Dilichesterinsäure (Hesse).

Wie zuerst D. Vorländer (bei Zopf X, 295) konstatierte, wird Protolichesterinsäure durch Erwärmen auf 80° umgewandelt in eine kompakte, farblose, wachsartige Masse. Zopf XVI, 47 hat dann gezeigt, daß diese Umwandlung bei genanntem Verfahren nur partiell erfolgt, und daß man sie sogar an den einzelnen Kristallen der Protolichesterinsäure verfolgen kann. Das Produkt ist nach Zopf in Kalilauge unlöslich.

Es handelt sich hierbei um denselben amorphen, in Kalilauge unlöslichen Körper, den später Hesse XII, 359 erhielt, indem er vermeintliche, aus *C. islandica* erhaltene Lichesterinsäure, die aber in Wirklichkeit nichts anderes als Protolichesterinsäure war, „nach vorherigem ein- bis zweistündigem Erhitzen auf 80° mit soviel Eisessig wiederum bei 80° behandelte, bis das Ungelöste flockig geworden war."

Das flockige Produkt wurde bei 80° abfiltriert und mit auf 80° erwärmtem Eisessig abgespült. Die weitere Reinigung geschah durch Auflösen in möglichst kleiner Menge Äther (ev. Entfärbung dieser Lösung mit Tierkohle) und Ausfällung mit Eisessig.

Eigenschaften. Die Dilichesterinsäure löst sich nach Hesse leicht in Äther, heißem Chloroform, Amylalkohol, wenig in Benzol, fast gar nicht in heißem Eisessig, nicht in kaltem wie heißem Alkohol, nicht in Ligroïn, Kalilauge oder Natronlauge, Kalium- oder Natriumcarbonat, Ammoniak oder Barytwasser. Sie ist amorph und schmilzt bei 272°. Bei höherer Temperatur zeigt sich Fettgeruch.

Die lufttrockne Säure enthält nach Hesse 5—12% Wasser, das vollständig bei 130° entweicht.

Die entwässerte Säure hat nach Hesse die Formel $C_{36}H_{60}O_{10}$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	66,25	66,17	66,25 %
H	9,20	9,42	9,40 %

Bei der Molekularbestimmung nach der Siedepunktsmethode fand Hesse M = 659 (im Mittel); obige Formel verlangt 652.

Nach Hesse ist die Dilichesterinsäure in der Chloroformlösung rechtsdrehend, und zwar beträgt die Drehung bei c = 2, t = 15° $[\alpha]D = +15{,}2°$.

Salze. Das Kaliumsalz $C_{36}H_{58}C_{10}K_2 + C_6H_2O$ wird nach Hesse erhalten, indem man die ätherische Lösung der (in Alkalien völlig unlöslichen) Säure mit Kalilauge schüttelt. Es scheidet sich als weiße breiige Masse ab, die nach Beseitigung des Äthers und Auswaschen mit kaltem Wasser, im lufttrocknen Zustande weiße, leicht zu Pulver zerdrückbare Brocken darstellt. Auch die in analoger Weise zu erhaltenden Natrium-, Ammonium- und Barytsalze sind weiß und in Wasser unlöslich.

Die Angabe Hesses, daß die Säure in *Cetraria islandica* vorkommt, ist nach Zopf XVI, 52 unzutreffend.

Pleopsidsäure (Zopf 1895).

Lit.: Zopf I, 117—119; XV, 44; XVIII, 317—321.

Vorkommen: In *Acarospora chlorophana* Wahlbg. (*Pleopsidium chlorophanum* Körber).

Darstellung: Man erschöpft das Flechtenpulver mit Äther, destilliert den Auszug bis auf ein kleines Volum ab, läßt 24 Stunden auskristallisieren, saugt die Mutterlauge von der erhaltenen Kristallmasse ab und befreit diese von beigemengter Rhizocarpsäure durch wiederholtes Waschen mit kleinen Mengen kalten Benzols.

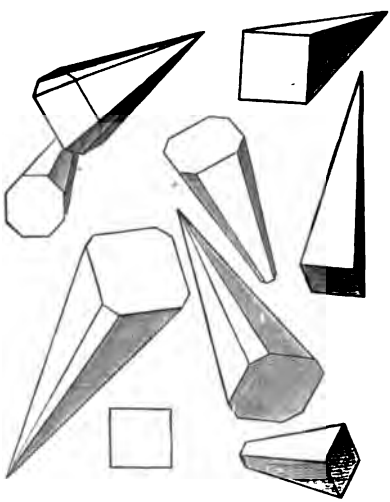
Die Reinigung von Resten der Rhizocarpsäure sowie von Chlorophyll und Harzspuren wird vollständig bei fünfmaligem Umkristallisieren aus kochendem Benzol.

Eigenschaften: Die Pleopsidsäure schmilzt bei 131—132° zur farblosen Flüssigkeit, beim Erkalten wieder auskristallisierend.

Aus Alkohol kristallisiert sie in quadratischen Platten, deren Ecken abgeschnitten sein können. Wie bereits O. Lüdecke (bei Zopf I, 118) fand, erscheinen sie „als Kombinationen der groß angelegten Basis mit den Seitenflächen einer spitzen Pyramide und zeigen im konvergenten Lichte das schwarze Interferenzkreuz mit einem bunten Ringe. Die Platten sind deutlich optisch positiv; stehen sie schräg zum Objekttische, so zeigen sie Interferenzfarben erster Ordnung im parallelen polarisierten Licht".

Diese Angabe hat Zopf XV, 44 direkt bestätigen können dadurch, daß er bei langsamem Auskristallisierenlassen der Säure aus der ätherischen Mutterlauge aufs Vollkommenste ausgebildete, stark glänzende tetragonale Pyramiden erhielt (Fig. 6).

Fig. 6.



Pleopsidsäure, aus der ätherischen Mutterlauge erhalten. Tetragonale Pyramiden, teils spitz, teils abgestutzt, teils mit quadratischer, teils mit achtseitiger Basis; 300 fach. Nach Zopf.

Sie sind ziemlich stark gestreckt und an der Spitze häufig, und zwar senkrecht zur Längsachse, abgestutzt. Ihre Basis erscheint entweder quadratisch, oder wenn die von der Basis nach der Spitze laufenden Kanten weggeschnitten sind, achtseitig (Fig. 6). Beim Umlösen dieser Kristalle in heißem Alkohol und allmählichem Auskristallisierenlassen habe ich immer nur die Plattenformen mit vier- oder achtseitiger Basis, aber niemals Pyramiden erhalten.

Die optische Untersuchung der Chloroformlösung durch H. Salkowski II ergab, daß die Säure linksdrehend ist:

$$[a]_D\,18^0 = -55\text{---}60^0.$$

Alkohol, Benzol, Eisessig lösen bei gewöhnlicher Temperatur wenig, in der Wärme reichlich; Äther und Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur besser als die genannten Mittel. Aus der heiß gesättigten Benzollösung fällt die Säure beim Erkalten fast vollständig wieder aus.

Von Ätzalkalien, kohlensauren und doppeltkohlensauren Alkalien wird sie leicht und ohne Gelbfärbung gelöst. Die Lösungen in verdünnten wässrigen Ätzalkalien geben beim Schütteln bleibenden Schaum. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Die Lösung in Natriumcarbonat reduziert Permanganatlösung augenblicklich in der Kälte, ein Zeichen, daß die Pleopsidsäure ungesättigte Reste enthält.

Die Elementaranalysen führten zu der Formel $C_{17}H_{28}O_4$.

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	Mittel
C	68,80	68,74	68,44	68,59
H	9,45	9,35	9,60	9,47.

Die Bestimmung des Molekulargewichts geschah durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge.

	Berechnet für $C_{17}H_{28}O_4$	Gefunden für zweibasische Säure		
		I	II	Mittel
M	296	279,8	292,2	286.

Salze. Das saure Silbersalz wurde in weißen Flocken erhalten, als die bei der Titration hergestellte Lösung des Natriumsalzes, nach Wegnahme der überschüssigen Natronlauge durch wenig Salpetersäure, mit Silbernitrat versetzt wurde.

	Berechnet für $C_{17}H_{27}O_4Ag$	Gefunden	
		I	II
Ag	26,75	27,46	27,40.

Das aus den Ag-Prozenten gefundene Molekulargewicht betrug 284 und 286.

Einwirkung von Alkohol. Wenn man 0,5 g Pleopsidsäure mit 5 ccm absolutem Alkohol $^3/_4$ Stunden im geschlossenen Rohre bei 150—160° erhitzt, so erhält man eine gelbliche Reaktionsflüssigkeit. Druck ist im Rohre nicht vorhanden. Beim Abdunsten des Alkohols kristallisieren farblose Täfelchen aus, welche Pleopsidin darstellen (Fig. 7). Durch Behandlung mit kleiner Menge warmen Petroläthers geht der Körper in Lösung, während übrig gebliebene Pleopsidsäure zurückbleibt.

Das beim Eindunsten der Lösung in farblosen Schüppchen kristallisierende Pleopsidin, durch Abpressen zwischen Filtrierpapier von anhängender Mutterlauge befreit, schmilzt bei 43°.

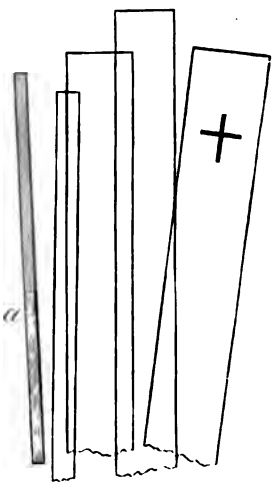
In kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und warmem Petroläther ist es reichlich löslich. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridlösung nicht gefärbt. In wässrigem Ätzkali ist es unlöslich.

Bei sehr allmählichem Eindunsten der alkoholischen Lösung erhält man Prismen, welche lang-tafelig ausgebildet erscheinen (Fig. 7). Alle Flächen sind rechteckig und zeigen die Auslöschungsrichtungen parallel und senkrecht zu irgend einer Kante. Im konvergenten Licht lassen dickere Täfelchen ein rechtwinkliges Axenkreuz erkennen, wie es optisch einachsige Kristalle darbieten. Sie scheinen dem tetragonalen System anzugehören.

Ob das Pleopsidin etwa den Äthylester der Pleopsidsäure darstellt, bleibt noch zu ermitteln.

Der Gehalt der *Acarospora chlorophana* an Pleopsidsäure beträgt etwas über 3 %.

Fig. 7.



Aus Alkohol erhaltene Täfelchen von Pleopsidin, 40fach; *a* von der hohen Kante gesehen. Das Kreuz bezeichnet die Richtung der Auslöschungen. Nach Zopf.

Als Sitz der Säure ist das Mark anzusprechen.

Roccellsäure (Heeren 1830).

Lit.: Heeren I; Schunck III; Hesse I, 332; IX, 261, 270, 498; Frank Schwarz I, 260; Zopf VII, 264, 290; XIII, 317; XVIII, 342; XIX, 73; XXI, 290.

Vorkommen in Graphidaceen:

Roccella tinctoria (L.) nach Hesse IX, 270.
„ *peruensis* Krempelh. nach Hesse IX, 261.
„ *Montagnei* Bél.
„ *fuciformis* (L.)
„ *portentosa* Mtg.
„ *canariensis* Darbish.
„ *sinensis* Nyl.
„ *decipiens* Darbish.
„ *intricata* (Mtg.)

} dagegen sollen nach Hesse IX, 256, 261, 270, 271 keine Roccellsäure enthalten, was noch nachzuprüfen ist.

Reinkella lirellina Darbish. nach Hesse IX, 271.
Lepraria latebrarum Ach. nach Zopf VII, 290; XIII, 317.

Lecanoreen:

Lecanora (Ochrolechia) tartarea (L.); nach Heeren I.
„ *cenisia* Ach.; nach Zopf VII, 264.
„ *sordida* (Pers.) var. *Swartzii* nach Hesse IX, 497.
„ *glaucoma* (Hoffm.) nach Zopf XVIII, 342.

Lecideen:

Lecidea aglaeotera Nyl. nach Zopf XIX, 73.

Gewinnungsweise. Heeren stellte die Säure aus *Roccella tinctoria* dar, indem er die Flechte mit wässrigem Ammoniak auszog, den Auszug mit Chlorcalcium fällte (wobei die mit ausgezogene Erythrinsäure als Kalksalz gelöst bleibt), aus dem ausgewaschenen Niederschlag die Roccellsäure durch Salzsäure frei machte und sie nach dem Auswaschen und Trocknen aus Äther umkristallisierte.

Hesse und Schwarz empfahlen, *Roccella tinctoria* mit Kalkmilch auszuziehen, um die Erythrinsäure als leicht lösliches Kalksalz zu entfernen, während die Roccellsäure als schwer lösliche Kalkverbindung zurückbleibt. Um letztere frei zu machen, behandelt man die Flechte mit verdünnter Salzsäure, worauf man auswäscht und nun die Roccellsäure durch warme verdünnte Kalilauge als lösliche Kaliseife auszieht. Nach Übersättigung mit Salzsäure fällt die freie Säure aus und wird dann durch Umkristallisieren aus kochendem Alkohol oder Äther gereinigt.

Aus *Lecanora cenisia* und *Lepraria latebrarum* gewann Zopf die Säure, indem er die Flechte mit Chloroform erschöpfte, die Lösung einengte und 24 Stunden stehen ließ. Hierbei kristallisierte die Säure an der Oberfläche des Chloroforms aus, während die anderen Substanzen in Lösung blieben. Die Reinigung der Roccellsäure wurde durch Umkristallisieren aus schwachem Alkohol bewirkt.

Hesse IX, 262 u. 498 und Zopf XIII, 317 fanden als Formel $C_{17}H_{32}O_4$ (für die bei 100° getrocknete Säure).

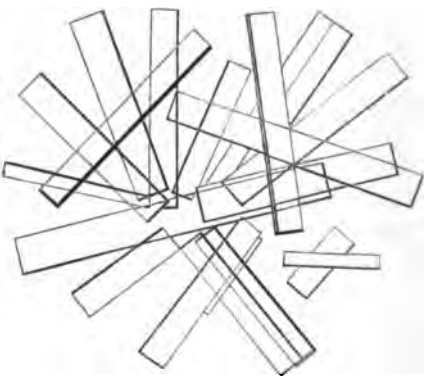
	Berechnet:	Gefunden:			
		Hesse		Zopf	
C	68,00	68,01	67,38	68,10	67,80
H	10,66	10,66	10,58	10,68	10,60

Eigenschaften. Aus Alkohol oder Äther kristallisiert, stellt die Roccellsäure rechteckige oder quadratische Täfelchen von glimmerartigem Glanze dar (Fig. 8). Zwischen gekreuzten Nikols bleiben sie bei jeder Drehung des Objekttisches dunkel.

Die Roccellsäure schmilzt nach Hesse IX, 262 bei 129 bis 130°, Zopf XIII, 317 fand 128°. Aus der farblosen Schmelzflüssigkeit kristallisiert die Säure beim Erkalten wieder aus.

In Wasser unlöslich, wird sie von kaltem Alkohol wenig reichlich, von kochendem reichlich, von kaltem Äther leicht gelöst. Benzol, Eisessig und Chloroform lösen erst in der Wärme reichlich, Petroläther und Benzin sehr schwer.

Fig. 8.



Täfelchen der Roccellsäure, aus schwachem Alkohol erhalten, 60fach. Nach Zopf.

Verdünnte Ätzalkalien wie auch kohlensaure Alkalien lösen leicht und ohne Gelbfärbung. Konzentrierte Kalilauge läßt die Säure nur aufquellen und löst sie erst bei Verdünnung mit Wasser. Die verdünnten kalischen Lösungen geben beim Schütteln bleibenden Schaum.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmus und wird durch Eisenchloridspuren nicht gefärbt.

In wässriger Sodalösung gelöst, vermag die Roccellsäure Permanganatlösung in der Kälte nicht zu reduzieren. Sie hat sich als zweibasisch erwiesen.

Salze.

Das saure Kaliumsalz $C_{17}H_{31}O_4K + 2H_2O$. Es wird nach Hesse IX, 262 erhalten, wenn man Roccellsäure in konzentriertem wässrigem Kaliumkarbonat löst und längere Zeit Kohlensäure einleitet, und bildet farblose, glänzende Blättchen, die sich in kaltem Wasser leicht, in Kaliummonokarbonat sehr leicht lösen. Auch von Kaliumbikarbonat wird es reichlich aufgenommen und geht dabei nach Hesse in das neutrale Kaliumsalz über.

Das saure Baryumsalz $(C_{17}H_{31}O_4)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$ erhält man nach Hesse, indem man zur Lösung des sauren Kaliumsalzes eine wässrige, mit etwas Alkohol versetzte Chlorbaryumlösung zufügt. Es kristallisiert in winzigen, glänzenden, farblosen Nadeln, die in heißem Wasser wenig löslich sind.

Das saure Calciumsalz $(C_{17}H_{31}O_4)_2Ca$, in analoger Weise erhalten, stellt einen weißen, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag dar, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist und kein Kristallwasser enthält.

Das saure Kupfersalz $(C_{17}H_{31}O_4)_2Cu$ in ähnlicher Weise dargestellt, bildet einen grünen, kristallinischen Niederschlag, der unlöslich ist und kein Kristallwasser enthält.

Das saure Silbersalz $C_{17}H_{31}O_4Ag$, analog dem Barytsalze dargestellt. ist ein weißer, flockiger. alsbald in kleine weiße Nadeln sich umsetzender, in Wasser unlöslicher, lichtbeständiger und kein Kristallwasser enthaltender Niederschlag.

Das neutrale Bleisalz $C_{17}H_{30}O_4$ erhielt Hesse, indem er die heiße wässrige Lösung des Kalisalzes nach vorherigem Zusatz von wenig Alkohol mit Bleizuckerlösung versetzte. Es bildet einen weißen, aus flachen Nadeln bestehenden Niederschlag, der ebenfalls kein Kristallwasser enthält.

Das basische Bleisalz ist schon früher von Hesse I, 339 dargestellt.

Spaltungsprodukte.

Beim Erhitzen auf 220—280° verwandelt sich Roccellsäure nach Hesse I,341 in Roccellsäureanhydrid $C_{17}H_{30}O_3$, ein farbloses neutrales Öl von Fettgeruch, das sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Äther löst. Durch kochende Kalilauge wird es in Roccellsäure zurückverwandelt.

Über die Konstitution der Roccellsäure ist nichts bekannt.

Anatomischer Sitz. Die Roccellsäure wird bei allen den untersuchten Flechten, soweit sie überhaupt eine Differenzierung in Rinde und Mark zeigen, an den Hyphen des Markes abgeschieden. Die Auffassung von Frank Schwarz, daß die Säure bei *Roccella* in den Zellen der Algen erzeugt wurde, ist zweifellos unrichtig. Die Rotfärbung des Zell-

inhaltes der Algenzellen mit Alkannatinktur, welche nach Schwarz den Roccellsäuregehalt beweisen soll, ist nichts weiter wie eine Fettreaktion!

Oxyroccellsäure (Hesse 1898).

Lit.: O. Hesse IX, 258—261, 264, 270; XIV, 541; XVI, 57, 67; XVIII, 170.

Vorkommen: Graphidaceen:

Roccella Montagnei Bél.	nach Hesse	IX,	258.
„ *peruensis* Krempelh.	„ „	IX,	261.
„ *tinctoria* (L.) Ach.	„ „	IX,	264.
„ *fuciformis* (L.) DC.	„ „	IX,	261.
„ *phycopsis* (Ach.)	„ „	XVIII,	134.
Lepraria farinosa Ach.	„ „	XI,	546.
„ *latebrarum* Ach.	„ „	XVI,	67.

Lecanoreen:

Pannaria lanuginosa Ach. nach Hesse XIV, 541.

Alle diese Angaben bedürfen noch der Nachprüfung!

Gewinnung. Man zieht nach Hesse *Roccella Montagnei* mit Äther aus und destilliert das Lösungsmittel bis auf ein nicht zu geringes Volum ab. Hierbei fällt Erythrin aus, während Oxyroccellsäure in Lösung bleibt. Die abfiltrierte Lösung läßt man auskristallisieren und zieht die Säure durch heißen Petroläther aus. Die schließliche Reinigung hat Hesse immer durch Umkristallisieren aus kochendem Eisessig bewirkt, auch wenn die Säure aus einer der anderen Flechten erhalten war.

Eigenschaften (nach Hesse). Fettig anzufühlende farblose Blättchen und Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und heißem Eisessig, wenig in kaltem lösen.

In Ätzkali, Ätznatron, Ammoniak und Sodalösung löst sich die Säure leicht und ohne Gelbfärbung. Aus der Lösung in Soda wird sie durch längeres 2—3stündiges Einleiten von Kohlensäure nicht als Natriumsalz gefällt, im Gegensatz zu Roccellsäure.

Auch in wässriger Boraxlösung löst sich die Säure beim Erwärmen leicht und scheidet sich beim Erkalten in glatten Nadeln aus.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und gibt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalk Färbungen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 128°. Beim Erhitzen auf 160° verliert die Säure Kristallwasser und verwandelt sich in das Anhydrid. Noch höher erhitzt verbreitet sie fettartigen Geruch und verbrennt schließlich mit leuchtender, stark rußender Flamme.

Zusammensetzung. Die Analyse dreier bei 100° getrockneter Proben, deren eine aus Eisessig, die andere aus verdünntem Alkohol, die dritte aus Boraxlösung umkristallisiert war, ergab die Formel $C_{17}H_{32}O_5$.

	Berechnet:	Gefunden:		
C	64,55	64,66	64,43	65,11
H	10,12	10,12	10,16	10,25

Salze. Mit einer Lösung von Kali oder Ammoniak bildet die Säure in Wasser leicht lösliche Salze.

Das Baryumsalz $C_{17}H_{30}O_5Ba$, durch Zusatz von Chlorbaryum zu der schwach erwärmten ammoniakalischen Lösung erhalten, bildet farblose, in Wasser unlösliche Nadeln.

Das Silbersalz, $C_{17}H_{30}O_5Ag_2$, durch Vermischen von Silbernitrat mit einer schwach, erwärmten ammoniakalischen Lösung gewonnen, stellt einen weißen flockigen Niederschlag dar.

Die Säure enthält weder ein Alkyloxyl noch ein Hydroxyl.

Wird die Säure mit Essigsäureanhydrid einige Stunden bei 85° erhitzt, so bildet sich nach Hesse ein Körper, der bei Zusatz von Wasser zu der Lösung auskristallisiert und nach Umkristallisieren aus heißem Eisessig glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 121° darstellt und die Formel $C_{34}H_{62}O_9$ besitzen soll.

Da die Oxyroccellsäure $C_{15}H_{30}O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ ist,

so würde jene Substanz nach Hesse $\begin{matrix}C_{15}H_{30}O\begin{cases}COOH\\CO\end{cases}\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\\ C_{15}H_{30}O\begin{cases}CO\\COOH\end{cases}\end{matrix}$ sein.

Wird letztere in Kaliumkarbonat gelöst, so wird sie in Oxyroccellsäure zurückverwandelt.

Erhitzt man Oxyroccellsäure auf 160°, so spaltet sich nach Hesse Wasser ab und es entsteht das Anhydrid $C_{17}H_{30}O_4$. Rascher erfolgt diese Umwandlung bei Anwendung von 180°, wobei das Wasser in Dampfblasen entweicht. Das Anhydrid scheidet sich aus erwärmtem Eisessig beim Erkalten in fettglänzenden Schuppen ab, welche gegen 60° erweichen, aber erst bei etwa 82° schmelzen. Es löst sich leicht in Äther und Alkohol und reagiert in dieser Lösung neutral. Wird es mit Eisessig gekocht, so geht es allmählich in die Verbindung $C_{34}H_{62}O_9$ über und, beim darauf folgenden Lösen in Kali- oder Natronlauge, in Oxyroccellsäure.

Rangiformsäure (Paternò 1882).

Lit.: Paternò II, 259 O. Hesse IX, 275—280; Zopf II, 63.

Vorkommen: Nach Paternò in *Cladonia rangiformis* Hoffm., was Zopf und Hesse bestätigten, nach Paternò und Crosa II auch in einer Var. von *Lecanora sordida*. Die Behauptung von Hesse XV, 550, daß *Cetraria aculeata* (Schreber) Fr. Rangiformsäure enthalte, ist nach Zopf XIX, 65 falsch.

Gewinnung. Paternò verfuhr in der Weise, daß er die Cladonia mit Äther auszog, das Lösungsmittel abdestillierte und den Rückstand mit siedendem Alkohol auszog. Hierbei geht die Rangiformsäure in Lösung, während die noch vorhandene Atranorsäure zurückbleibt Die abfiltrierte Lösung der Rangiformsäure läßt man auskristallisieren und vollendet die Reinigung durch Umkristallisieren aus Benzol.

Eigenschaften. Die Rangiformsäure löst sich nach Hesse IX, 277 leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol, namentlich in der Wärme, etwas weniger in heißem Petroläther. Sie kristallisiert aus Benzol wie aus verdünntem Aceton in farblosen glänzenden Blättchen und schmilzt nach Paternò bei 104—106°, nach Hesse bei 102°.

Die alkoholische Lösung reagiert deutlich sauer (rötet sich mit Lakmus) und gibt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalk besondere Färbungen.

Alkalien lösen leicht und diese Lösungen schäumen beim Erhitzen stark. Dasselbe geschieht, wenn die Säure nach Zeisels Verfahren mit Jodwasserstoffsäure erhitzt wird.

Die Rangiformsäure enthält kein Kristallwasser. Die

Analyse der im Exsikkator getrockneten Substanz führte Hesse IX, 276 zu der Formel $C_{21} H_{36} O_6$.

	Berechnet für $C_{21} H_{36} O_6$	Gefunden Hesse		Paternò
C	65.62	65,01	65,33	65,19%
H	9,37	9,49	9,46	9,84 „
OCH_3	8,08			

Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Gefriermethode ergab nach Hesse M = 346, während seine Formel 384 verlangt. Paternòs Formel lautete $(C_{11} H_{18} O_3)x$.

Nach Hesse kristallisiert die Rangiformsäure auch mit Wasser, und zwar erhalte man ein Dihydrat in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 84°, wenn das Kaliumsalz in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl behandelt würde. Dieses Dihydrat verliere zwar bei 105° einen Teil Wasser, halte aber den Rest hartnäckig zurück. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab folgende Zusammensetzung:

Berechnet für $C_{21} H_{36} O_6 + 2 H_2O$		Gefunden:
C	60,00	60,91 %
H	9,51	9,36 „

Salze.

Das Kaliumsalz $C_{21} H_{34} O_6 . K_2$ erhält man nach Hesse IX, 277, wenn man die heiße alkoholische Lösung der Säure mit einer alkoholischen Kalilösung neutralisiert. Beim Erkalten scheidet es sich in kleinen weißen Blättchen ab, die, nach Abspülen mit Alkohol und Abpressen zwischen Filtrierpapier, im Exsikkator getrocknet weiße Brocken bilden. Es ist an der Luft zerfließlich, leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, in diesen Lösungen neutral reagierend, unlöslich in Äther.

Das Baryumsalz $C_{21} H_{34} O_6 . Ba$ erhielt Hesse IX, 278, indem er die heiße wässrige Lösung des Kalisalzes mit einer äquivalenten Menge Chlorbaryum, in Wasser gelöst, vermischte, doch erfolgt die flockige Abscheidung des Salzes erst beim Abkühlen bis auf 30°. Es bildet schließlich weiße, im Wasser unlösliche Brocken.

Das Silbersalz $C_{21} H_{34} O_6 . Ag_2$ erhält man nach Paternò II, 259 in weißen Flocken, wenn die ammoniakalische Lösung der Säure mit Silbernitratlösung versetzt wird. Es ist in Wasser unlöslich.

Hesse IX, 278 hat auch das Calcium-, Kupfer- und Bleisalz dargestellt.

Spaltungsprodukte.

1. Bei höherer Temperatur zersetzt sich die Rangiformsäure nach Hesse IX, 277 unter Entwicklung eines stechenden Geruches.

2. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,7 auf Rangiformsäure erhielt Hesse IX, 279 Norrangiformsäure, die durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt, sehr feine weiße Nädelchen darstellt und sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Eisessig löst. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und gibt mit wenig Eisenchlorid keine Färbung.

Die im Exsikkator getrocknete Säure hält nach Hesse 1 Mol. Kristallwasser zurück und schmilzt bei 119°.

Berechnet für $C_{20}H_{31}O_6 + H_2O$		Gefunden:
C	61,85	62,03 %
H	9,25	9,18 „

Aus starker Essigsäure umkristallisiert enthält die Substanz in lufttrockner Form 2 Mol. Wasser, wovon beim Trocknen im Exsikkator 1 Mol., beim Trocknen bei 105° $1^1/_2$ Mol. entweichen.

Das Baryumsalz $(C_{20}H_{31}O_6)_2Ba_3$ der Norrangiformsäure wird nach Hesse IX, 280 erhalten, wenn man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryumlösung vermischt, und bildet einen weißen, in kaltem Wasser unlöslichen Niederschlag.

Hesse faßt die Rangiformsäure auf als den Monomethylester der Norrangiformsäure:

$C_{18}H_{31}\begin{cases} COOCH_3 \\ (COOH)_2 \end{cases}$ Rangiformsäure. $\qquad C_{18}H_{31}(COOH)_3$ Norrangiformsäure.

Caperatsäure (Hesse 1898).

Lit.: O. Hesse XI, 427—431; Zopf X, 305. 311.

Vorkommen: In *Parmelia caperata* (L.) nach Hesse IX, 427, in *Mycoblastus sanguinarius* (L.) nach Zopf X, 305 in *Platysma glaucum* Nyl. (*Cetraria glauca* Ach.) nach Zopf X, 311.

Darstellung. Aus *Platysma glaucum* gewinnt man nach Zopf die Säure durch Ausziehen der Flechte mit Äther, Ab-

destillieren des Lösungsmittels und Behandlung des Kristallrückstandes mit kleinen Mengen kochenden Benzols. Hierbei geht Atranorsäure in Lösung, während die in Benzol sehr schwer lösliche Caperatsäure zurückbleibt. Die weitere Reinigung derselben geschieht durch Umkristallisieren aus schwachem Alkohol.

Zusammensetzung. Nach Hesse XI, 428 enthält die aus Alkohol oder heißem Eisessig durch Wasserzusatz gewonnene Säure kein Kristallwasser. Sie besitzt eine Methoxylgruppe und hat die Formel:

$$C_{22}H_{38}O_8 = C_{22}H_{35}O_7 \cdot OCH_3$$

	Berechnet:	Gefunden:	
C	61,36	61,19	61,55 %
H	8,83	9,21	8,90 %
OCH_3	7,20	7,28	—

Eigenschaften. Aus Eisessig kristallisiert die Säure nach Hesse in farblosen, atlasglänzenden Blättchen oder flachen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 131—132°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, wenig in Petroläther und wird durch letzteren aus der Benzollösung in körnigen Kristallen abgeschieden. Die alkoholische Lösung reagiert sauer, durch Eisenchlorid nimmt sie keine besondere Färbung an.

Die Säure löst sich ohne Gelbfärbung leicht in allen Ätzalkalien, kohlensauren Alkalien und selbst in Kaliumbikarbonat. In Sodalösung gelöst vermag die Säure Permanganat in der Kälte nicht zu reduzieren.

Salze. Wird die ammoniakalische Lösung mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Bleizucker, salpetersaurem Silber oder Kupferchlorid versetzt, so entstehen nach Hesse die betreffenden Salze in Form von amorphen flockigen Niederschlägen.

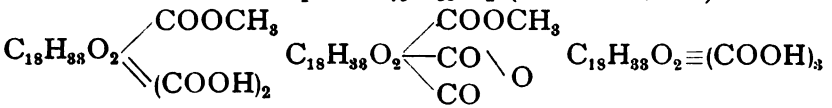
Verhalten zu Essigsäureanhydrid. Wird die Säure 4 Stunden bei 85° mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid erhitzt, so gewinnt man nach Hesse IX, 429 Caperatid $C_{22}H_{36}O_6$, das aus heißer starker Essigsäure umkristallisiert atlasglänzende, bei 47° schmelzende farblose Blättchen bildet, die sich leicht in Alkohol und Äther lösen, nicht in kalter Sodalösung; durch kochende wird der Körper in Caperatsäure zurückverwandelt. Hesse faßt ihn als Caperatsäureanhydrid auf.

Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen der Caperatsäure mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure nach Zeisels Verfahren bildet sich nach Hesse Jodmethyl und Norcaperatsäure $C_{21}H_{36}O_8$.

Letztere wird durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig in farblosen Blättchen erhalten, deren Kristallwasser bei 110° entweicht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 138°. Sie löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier, und wird mit Spuren von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Wird die ammoniakalische Lösung mit Chlorbaryumlösung gefällt, so entsteht das amorphe Barytsalz, welches in Wasser unlöslich ist.

Aus Vorstehendem folgt, daß die Caperatsäure der Monomethylester der Norcaperatsäure ist und diese die Tricarbonsäure eines Körpers $C_{18}H_{36}O_2$ (Hesse IX, 430).



Caperatsäure — Caperatid — Norcaperatsäure.

Orbiculatsäure (Hesse 1901).

Lit.: Hesse XIV, 552.

Vorkommen: Angeblich in „*Pertusaria communis* DC. *β variolosa* Wallr., var. 1. *orbiculata* Ach.“

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus, wäscht denselben mit Kaliumbikarbonat und fällt aus diesem die Säure mit Salzsäure aus, worauf man sie mit Äther aufnimmt. Letzterer gibt beim Verdunsten einen wenig gefärbten kristallinischen Rückstand, der durch Auflösen in Aceton und Behandlung dieser Lösung mit Tierkohle gereinigt wird.

Eigenschaften: Weiße, fettglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 82°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, sowie in Alkalien und Ammoniak.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Die Säure verursacht Kratzen im Schlunde und Hustenreiz.

Sie enthält kein Kristallwasser. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure gibt sie kein Jodalkyl und wird von ihr auch bei mehrstündiger Einwirkung nicht angegriffen.

Die Säure hat nach Hesse die Formel $C_{22}H_{36}O_7$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,02	64,26%
H	8,81	8,97 „

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmanns Siedepunktsmethode in Aceton ergab 412, die durch Titration mit Kalilauge 397. Obige Formel verlangt 412. Die Säure ist somit einbasisch.

Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbaryumlösung wie mit einer Lösung von salpetersaurem Silber keine Fällung.

Plicatsäure (Hesse 1900).

Lit.: Hesse XIII, 435.

Vorkommen: Nach Hesse in *Usnea plicata* (L). Die Richtigkeit der Bestimmung muß aber noch nachgeprüft werden.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus. Die beim Erkalten ausfallende Kristallmasse wird abfiltriert und das Filtrat mit wässrigem Kaliumbikarbonat gewaschen, worauf man die Waschflüssigkeit mit Salzsäure fällt. Die Fällung nimmt man mit Äther auf. Beim Abdestillieren desselben bleibt ein Gemisch von Dextro-Usninsäure, Usnarsäure und Plicatsäure. Erstere entfernt man durch zweimaliges Auskochen mit einem in kleiner Menge verwandten Gemisch von Benzol (1 Teil) und Ligroïn (10 Teile). Das Übrigbleibende behandelt man mit heißem verdünnten Alkohol, wobei Usnarsäure zurückbleibt, und die Plicatsäure in Lösung geht. Durch vorsichtigen Zusatz von heißem Wasser zu der noch warmen Lösung bis zur eben erfolgenden Trübung kann man das Ausfallen der Plicatsäure bewirken.

Man nimmt sie nun mit Äther auf, entfärbt die Lösung durch Tierkohle, destilliert den Äther ab, löst den Rückstand in heißem Aceton und setzt der Lösung lauwarmes Wasser hinzu, bis die Abscheidung der Säure erfolgt. Die letzte Reinigung wird durch Umkristallisieren aus heißem verdünnten Alkohol oder aus Essigsäure bewirkt.

Eigenschaften: Die Plicatsäure kristallisiert wasserfrei in weißen, atlasglänzenden, bei 133° schmelzenden Blättchen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Die alkoholische Lösung färbt Lakmuspapier rot und gibt mit wenig Eisenchlorid keine Färbung.

Die Analysen führten zu der Formel $C_{21}H_{36}O_9 = C_{20}H_{33}O_8 \cdot OCH_3$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	58,33	58,11	58,34%
H	8,33	8,59	8,80 „
OCH_3	7,17	6,49	—
Molekulargewicht[1])	432	424	—

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak. Durch Zusatz von Chlorbaryumlösung zu dieser Lösung erhält man das Barytsalz in Form eines weißen, flockigen, in kaltem Wasser unlöslichen Niederschlages. Bei 120° getrocknet ist es nach $C_{21}H_{34}O_9Ba$ zusammengesetzt.

Die Säure ist somit zweibasisch und von der Formel

$$CH_3O \cdot C_{18}H_{31}O_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

Hirtasäure (Hesse 1905).

Lit.: O. Hesse XVIII, 130.

Vorkommen: Angeblich in *Usnea barbata* var. *hirta* von Cinchonen in Madras, doch hat sich Hesse oder der, der ihm die Flechte bestimmte, zweifellos geirrt.

Darstellung: Man engt den ätherischen Auszug stark ein und wäscht ihn mit wässrigem Kaliumbikarbonat. Dadurch gehen Barbatinsäure und Hirtasäure als Kaliumsalze in die Waschflüssigkeit und werden durch Zusatz von Salzsäure aus derselben frei gemacht, worauf man sie an Äther überführt. Den Destillationsrückstand der ätherischen Lösung nimmt man mit soviel heißem Alkohol auf, als eben zur Lösung nötig ist. Wird diese Lösung mit heißem Wasser bis zur beginnenden Kristallisation vermischt, so fällt zuerst Barbatinsäure in Prismen, später Hirtasäure in Blättchen aus. Sobald letzteres anhebt, filtriert man die Kristallmasse ab. Die Mutterlauge wird bei 30—40° eindunsten gelassen, bis neben den Kristallen harzige Abscheidung beginnt. Jetzt saugt man die harzige Mutterlauge ab. Die erhaltene Kristallmasse löst man in lauwarmem Alkohol, etwa zurückbleibende Kristalle von Barbatinsäure werden abfiltriert. Das aus dem Filtrat Kristallisierende wird eventuell noch mehrmals in dieser Weise

[1]) Durch Titrieren der alkoholischen Lösung mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge gefunden.

behandelt und schließlich aus verdünntem heißen Alkohol oder Aceton unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Eigenschaften: Aus Alkohol kristallisiert die Säure in kleinen rhombischen farblosen Blättchen, welche in Masse schwach gelblich sein sollen. Da sie nach Hesse bei 130° bereits stark sintert und erst bei 136—137° schmolz, so dürfte sie nicht ganz rein gewesen sein. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, wenig in Chloroform und Benzol. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit Eisenchloridspuren braunrote Färbung. Konzentrierte Kalilauge, sowie doppeltkohlensaures und einfach kohlensaures Kalium lösen mit gelber Farbe.

Elementaranalyse. Die bei 100° getrocknete Säure gab bei der Verbrennung folgende Werte

Berechnet für: $C_{16}H_{24}O_6$		Gefunden:	
C	61,50	61,14	61,40
H	7,79	7,83	7,97

Die Titration mit $^1/_{10}$ n Kalilauge ergab M = 316, berechnet M = 312.

Das Kaliumsalz $C_{16}H_{23}O_6 \cdot K$ erhielt Hesse, indem er die Säure unter Zusatz von wenig Alkohol in der Wärme mit $^1/_2$ n Kalilauge in der Wärme sättigte, als beim Erkalten abgeschiedene Gallerte, die beim Trocknen an der Luft hornartig wurde. Es löst sich leicht in Wasser. Durch Zusatz von Chlorcalcium, Chlorbaryum oder Silbersalpeter zu dieser Lösung erhält man die betreffenden Salze, die in Wasser leicht löslich sind. Mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure erhitzt, entwickelt die Hirtasäure unter Schäumen 1 Mol. Jodmethyl (hat also die Formel $C_{15}H_{21}O_5 \cdot OCH_3$); gleichzeitig entsteht Norhirtasäure, welche von Äther aufgenommen wird und daraus in farblosen Nadeln kristallisiert; sonstige Eigenschaften kennt man nicht.

Lecasterinsäure (Hesse).

Lit. O. Hesse XI, 495.

Vorkommen: In *Lecanora sordida* (Pers.) var. *Swartzii* Ach.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus. Beim Erkalten der Lösung fallen Atranorsäure und Thiophansäure aus, die man abfiltriert. Das Filtrat wird hierauf mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbikarbonat gewaschen,

diese Lösung abgetrennt, mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert. Der beim Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand besteht im wesentlichen aus Lecasterinsäure und Roccellsäure. Man trennt beide, indem man das Ganze in heißem Chloroform löst; beim Erkalten der Lösung kristallisiert die Hauptmenge der Roccellsäure aus, während die Lecasterinsäure nebst kleinen Mengen Roccellsäure in Lösung bleibt und beim Abdestillieren des Lösungsmittels erhalten wird. Wenn man das Gemisch mit Ammoniak löst und mit Chlorbaryum fraktioniert, so fällt zuerst roccellsaures Baryum, später lecasterinsaures Baryum aus. Aus letzterem wird die Säure frei gemacht und aus heißem Aceton, dem heißes Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt wird, umkristallisiert. Sie enthält kein Kristallwasser.

Die Analyse der im Exsikkator getrockneten Säure ergab folgende Formel:

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4$:	Gefunden:
C 58,82	58,32 %
H 9,80	9,80 „

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode von Beckmann ergab im Mittel M = 236, während obige Formel 204 verlangt.

Eigenschaften: Die Lecasterinsäure kristallisiert aus Aceton in farblosen Blättern. Dieselben sind wasserfrei und schmelzen bei 116°.

Sie lösen sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und heißem Eisessig, ziemlich leicht in kaltem, nicht in heißem Wasser.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmus und färbt sich mit Eisenchlorid weder rot noch blau.

Über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich unter Entwicklung eines fettartigen Geruchs.

Mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.7 bildet sie kein Jodalkyl.

Sie löst sich leicht in wässrigen Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Säuren in weißen Flocken gefällt.

Salze. Das Barytsalz wird als weißer, flockiger Niederschlag erhalten, wenn die ammoniakalische Lösung der Säure

mit Chlorbaryumlösung versetzt wird. Es ist in heißem Wasser sehr wenig löslich.

Das Silbersalz, auf analoge Weise erhalten, stellt ebenfalls einen weißen, flockigen, amorphen, gegen Licht sehr empfindlichen Niederschlag dar.

Ester. Wird das Silbersalz mit Alkohol und einem Überschuß von Jodäthyl bei gelinder Wärme behandelt, so bildet sich unter Abscheidung von Jodsilber der Äthylester der Lecasterinsäure. Er stellt ein leichtbewegliches gelbes Öl dar, das in Äther, Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser und Sodalösung unlöslich ist und einen schwachen ranzigen Geruch besitzt.

Lecasterid (Hesse 1899).

Lit.: O. Hesse XI, 494.

Vorkommen: In *Lecanora sordida* (Pers.) var. *Swartzii* Ach.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus. Beim Erkalten des Auszugs fallen Atranorsäure und Thiophansäure aus, die man abfiltriert. Hierauf wird die Ätherlösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbikarbonat gewaschen und dann von dieser abgetrennt. Beim Abdestillieren des Äthers erhält man neben Atranorsäure Lecasterid. Die Abtrennung der letzteren erfolgt durch Behandlung der Kristallmasse mit wenig heißem Alkohol, wobei die Atranorsäure zurückbleibt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Aceton.

Die im Exikkator getrocknete Substanz gab folgende Analysenwerte:

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_3$:		Gefunden:	
C	64,51	64,64	64,66 %
H	9,67	9,56	9,68 „

Eigenschaften: Tafelförmige, farblose Kristalle, welche bei 105° schmelzen und sich leicht in Äther, Aceton, Chloroform, sehr leicht in Alkohol lösen. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird die Chloroformlösung mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 geschüttelt, so färbt sich letztere intensiv rot. In kalter Sodalösung sowie in Kaliumbikarbonatlösung löst sich der Körper nicht auf, wird er aber damit erhitzt, so erfolgt Auflösung desselben, wobei er unter Wasseraufnahme

in Lecasterinsäure übergeht. Aus der letzteren wird das Lecasterid durch mehrstündiges Kochen mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid wieder erhalten.

Rhizoplacsäure (Zopf 1903).

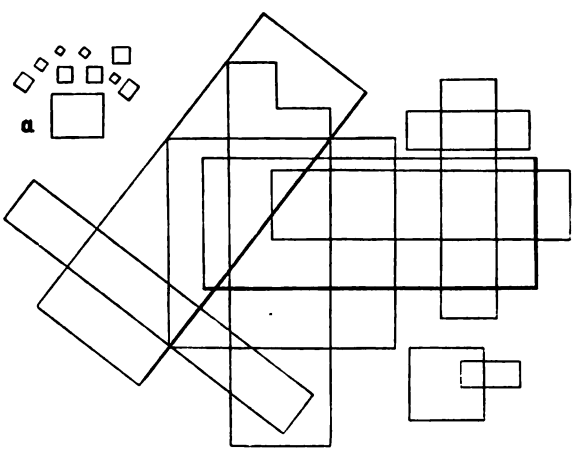
Lit.: Zopf XXI, 292—294.

Vorkommen: In *Squamaria (Rhizoplaca) opaca* (Ach.).

Darstellung: Man erschöpft die Flechte im Extraktionsapparate mit Äther. Bei mehrtägigem Stehen im bedeckten Kolben kristallisiert Usninsäure und Placodiolsäure aus, die man abfiltriert. Das dunkelbraune Filtrat wird nun im Scheidetrichter wiederholt mit wässrigem doppeltkohlensauren Natron gewaschen und die filtrierten Waschflüssigkeiten in Salzsäure filtriert.

Hierbei fällt neben kleinen Mengen von Usninsäure Rhizoplacsäure aus. Die Reinigung geschieht zunächst durch Umkristallisieren aus möglichst kleiner Menge erwärmten Chloroforms, sodann durch Umkristallisieren aus 70proz. Alkohol.

Fig. 9.



Rhizoplacsäure, aus heißem 70proz. Alkohol erhalten in teils quadratischen, teils rechteckigen Platten; *a* schnell aus Alkohol zwischen Objektträger und Deckglas kristallisierte quadratische Blättchen; 540fach. Nach Zopf.

Eigenschaften: Aus Alkohol kristallisiert die Säure in Form von rechteckigen oder quadratischen, an Roccellsäure erinnernden Blättchen (Fig. 9). Ihr Brechungsindex ist kaum stärker als der des Benzols, denn nach Hinzufügen von Benzol werden die zwischen Objektträger und Deckglas liegenden Kristalle fast völlig unsichtbar.

Zwischen gekreuzten Nikols zeigen sie beim Drehen des Objekttisches keine Aufhellung oder Farbenerscheinung, bei Verwendung eines Gipsblättchens Rot I erscheinen sie rot

bezw. blau. Sie sind daher immerhin schwach doppelbrechend. Dickere Platten, bei recht langsamem Auskristallisieren aus Alkohol gewonnen, zeigten bei Anwendung von konvergentem Licht ein schwarzes Interferenzkreuz. Nach diesen Eigenschaften gehören die Kristalle wohl dem tetragonalen System an.

Die Analyse der aus Alkohol umkristallisierten lufttrocknen Substanz ergab die Formel $C_{21} H_{40} O_5$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,74	67,70
H	10,75	10,67

Die Rhizoplacsäure schmilzt bei 113° zur farblosen Flüssigkeit und kristallisiert beim Erkalten wieder aus.

Warmer Äther, heißer absoluter sowie auch 70proz. Alkohol, heißes Chloroform, Benzol, Eisessig lösen leicht, in der Kälte schwer.

In allen Alkalien, selbst auch in einer wässrigen Lösung von Natriumbikarbonat ist die Säure leicht und ohne Gelbfärbung löslich. Die Lösung in wässrigem Ätzkali schäumt beim Schütteln nach Art einer echten Seife. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit zitronengelber Farbe. Läßt man die Lösung auf dem Uhrglase an der Luft stehen, so scheidet sich, unter Verschwinden der Gelbfärbung, ein weißer Körper ab, der die unveränderte Säure darstellen dürfte.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und gibt mit Spuren von Eisenchlorid keine Farbreaktion.

Die Lösung in wässrigem Natriumkarbonat vermag Permanganatlösung in der Kälte nicht zu reduzieren.

Saxatsäure (Hesse).

Lit.: O. Hesse XVI, 41, 43.

Vorkommen: Nach Hesse in *Parmelia saxatilis* (L.) var. *retiruga* Th. Fries und in *P. omphalodes* (L.).

Darstellung: Man kocht erstere Flechte mit Äther aus, filtriert das beim Erkalten des Äthers sich abscheidende Atranorin ab und wäscht das Filtrat mit Kaliumbikarbonatlösung, in die drei Säuren hineingehen, die sich durch Salzsäure abscheiden lassen. Die Abscheidung wird mit Aceton erwärmt, wobei eine nahezu unlösliche Säure zurückbleibt, die man abfiltriert. Beim Erkalten des Filtrats fällt die Saxat-

säure in Blättchen aus. Man reinigt sie durch Umkristallisieren aus verdünntem Aceton.

Eigenschaften: Farblose, bei 115° schmelzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelblicher, beim Erwärmen brauner Farbe. Von Sodalösung wird der Körper ohne Gelbfärbung gelöst, doch stellt sich solche beim Erwärmen ein. Die Lösung in Ammoniak ist ebenfalls farblos und gibt mit Chlorbaryum einen voluminösen amorphen Niederschlag, der sich wenig in kaltem Wasser löst. Das lufttrockene Baryumsalz ist wasserfrei und zeigt beim Erhitzen Fettgeruch.

Die Saxatsäure ist wasserfrei und hat nach Hesse die Formel $C_{25} H_{40} O_8$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,04	64,03
H	8,62	8,51

Lepranthasäure (Zopf 1904).

Lit.: Zopf XIX, 51—52.

Vorkommen: In *Leprantha impolita* (Ehrh.) Körber (*Arthonia pruinosa* Ach.).

Darstellung: Man kocht die Flechte zweimal mit dem gleichen Volum Äther aus und destilliert die vereinigten Auszüge bis auf etwa $^1/_{10}$ ab. Hierbei fällt eine Kristallmasse aus, die man abfiltriert. Das Filtrat wird im Scheidetrichter wiederholt mit wässrigem Natriumbikarbonat gewaschen und die filtrierte Waschflüssigkeit mit Salzsäure gefällt.

Die ausgewaschene und getrocknete Fällung wird mit heißem Benzol behandelt, das die sehr schwer lösliche Lecanorsäure zurückläßt, die leicht lösliche Lepranthasäure dagegen aufnimmt und sie beim Erkalten in silberglänzenden Blättchen ausfallen läßt. Die schließliche Reinigung wird bewirkt durch Umkristallisieren aus heißem Benzol und aus kleinen Mengen von heißem verdünnten Alkohol.

Eigenschaften: Die Säure schmilzt bei 111—112° glatt zur farblosen Flüssigkeit und kristallisiert beim Erkalten wieder aus.

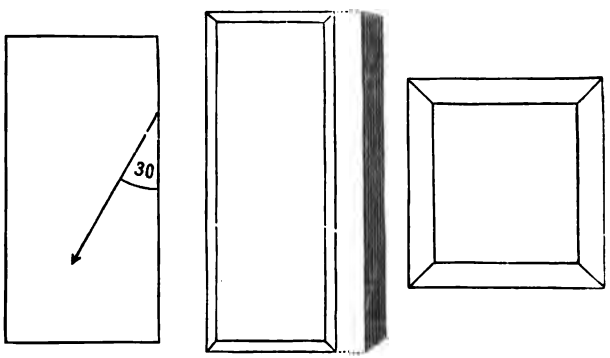
Aus der warm gesättigten alkoholischen Lösung erhält man sie in Form von rechteckigen oder quadratischen Platten

von glasglänzendem Ansehen (Fig. 10). Ihr größter Durchmesser betrug 3 mm. Sie scheinen stark abgestutzte Pyramiden darzustellen.

Die Auslöschungsrichtung liegt auf den tafelig ausgebildeten Flächen schief zu den Kanten und zwar beträgt der Winkel etwa 30°. Axenbilder wurden bei konvergentem Licht nicht erhalten. Die Kristalle schmecken nicht bitter.

Ziemlich leicht löslich in kaltem Äther, kaltem absoluten Alkohol, heißem Benzol, lösen sie sich sehr reichlich in heißem absoluten Alkohol, schwer in kaltem Benzol und kaltem schwachen Alkohol.

Fig. 10.



Platten der Lepranthasäure, aus Alkohol erhalten, 200fach. Der Pfeil bezeichnet die Richtung der Auslöschung. Nach Zopf.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren nicht gefärbt.

Die Lepranthasäure löst sich in Natriumbikarbonat und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt.

Die Lösungen in wässrigen Ätzalkalien schäumen beim Schütteln nach Art echter Seifen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Gelbfärbung.

Die Lösung in Soda vermag Permanganatlösung in der Kälte nicht zu reduzieren.

Zusammensetzung. Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab folgende Werte.

	Berechnet für $C_{20}H_{32}O_2$:	Gefunden: I	II	Mittel:
C	78,89	78.40	78,66	78,53
H	10,49	10,85	10,81	10,83

Wird Lepranthasäure mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr $^3/_4$ Stunden bei 155—160° erhitzt (z. B. 0,2 g mit 6 ccm Alkohol) so tritt keine Veränderung ein.

Leiphaemsäure (Zopf 1903).

Lit.: Zopf XVIII, 350.

Vorkommen: In *Haematomma leiphaemum* (Ach.) Zopf, sowohl der Rinden- als der Stein-bewohnenden Form.

Darstellung: Man erschöpft die Flechte mit Äther und destilliert das Lösungsmittel bis auf ein ganz kleines Volum ab. Hierbei kristallisieren Atranorsäure, Zeorin und Leiphaemin fast vollständig aus und können abfiltriert werden. Im Filtrat befindet sich Leiphaemsäure. Nachdem man sie vollständig hat auskristallisieren lassen, reinigt man sie am sichersten durch sechsmaliges Umkristallisieren aus kochendem Petroläther.

Eigenschaften: Bei langsamem Auskristallisieren aus der heiß gesättigten Petrolätherlösung kristallisiert die Leiphaemsäure in relativ großen, bis 1 cm und darüber im Durchmesser haltenden Nadelbüscheln, die blendend weiß erscheinen und seideartigen Glanz zeigen. Ähnliche Kristallisationen erhält man aus Äther wie auch aus Alkohol.

Bei 114—115° schmilzt die Säure glatt und ohne Gasentwicklung zur farblosen, beim Erkalten sofort wieder in Nadelbüscheln auskristallisierenden Flüssigkeit.

Beim Kauen zeigt sie intensiv bitteren Geschmack (der schwach bittere Geschmack der Flechte beruht auf der Gegenwart dieses Bitterstoffes).

In absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig ist die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. Kochender Petroläther löst ziemlich gut und läßt beim Erkalten den Körper in der Hauptmenge ausfallen. Die alkoholische Lösung rötet deutlich Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid nicht gefärbt. Mit Chlorkalklösung gibt die Säure keine Färbung.

In allen wässrigen Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien ist die Säure ohne Gelbfärbung löslich; selbst in doppeltkohlensaurem Natron löst sie sich, wenn auch schwer, und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt, ein Zeichen, daß eine echte Säure vorliegt. Die Lösungen in Ätzalkalien

schäumen nicht nach Art echter Seifen. Beim Kochen zeigen sie keine Farbenänderung.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, beim Erwärmen ins Rotbraune übergehender Farbe.

In Sodalösung gelöst vermag die Säure Permanganatlösung in der Kälte nicht zu reduzieren.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_{22}H_{46}O_5$	I	II	Mittel
C	67,69	67,37	67,68	67,53
H	11,80	11,88	11,64	11,76

Der Gehalt des *H. leiphaemum* an *Leiphaemsäure* beträgt etwa 2%.

Paralichesterinsäure (Hesse).

Lit.: O. Hesse IX, 549; XII, 358.

Vorkommen: In einer Varietät von *Cetraria islandica* (L.) nach Hesse, in sehr kleiner Menge.

Eigenschaften: In Äther schwerer löslich als Lichesterinsäure und bei 182–183° schmelzend; im übrigen noch ganz unbekannt.

Hesse gab die Formel $C_{20}H_{34}O_5$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,79	67,62%
H	9,60	9,96 „

Hirtinsäure (Zopf 1903).

Lit.: Zopf XVIII, 328–329.

Vorkommen: In *Usnea hirta* (L.) Zopf XVIII, 327.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus und destilliert das Lösungsmittel bis auf ein kleines Volum ab. Hierbei fällt reichlich eine gelbliche Kristallmasse aus (hauptsächlich Usninsäure), die man abfiltriert. Das Filtrat wird im Scheidetrichter mit wässrigem Bikarbonat gewaschen, worauf man die Waschflüssigkeit in Salzsäure filtriert.

Diese Fällung besteht aus Hirtinsäure, etwas Usninsäure und einem Bitterstoffe. Durch Behandlung des gewaschenen und getrockneten Niederschlags mit kleinen Mengen kalten Benzols läßt sich die Usninsäure leicht wegschaffen. Behandelt man nun das Kristallgemisch mit wenig kochendem

Benzol, so bleibt der schwer lösliche Bitterstoff zurück, während die Hirtinsäure in Lösung geht und beim Einengen auskristallisiert. Zur Entfernung eines bräunlichen Harzes empfiehlt sich Umkristallisieren aus 70proz. Alkohol; schließlich reinigt man durch wiederholtes Umkristallisieren aus möglichst kleinen Mengen kochenden Benzols.

In reinem Zustande stellt die Hirtinsäure eine schneeweiße Masse silberig glänzender rhombischer Blättchen dar.

Bei 98° schmilzt die Säure zur farblosen Flüssigkeit, beim Erkalten sofort wieder auskristallisierend.

Sie zeigt beim Kauen keinen bitteren Geschmack, ein solcher ist aber in schwachem Maße vorhanden, wenn die Säure von dem Bitterstoffe nicht vollständig befreit wurde. Ather, Alkohol, heißes Benzol lösen ziemlich leicht, kaltes Benzol löst schwer. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid nicht gefärbt.

In allen Alkalien, selbst in doppeltkohlensaurem Natron, ist die Substanz leicht und ohne Gelbfärbung löslich. Die Lösungen in wässrigen Ätzalkalien schäumen beim Schütteln nach Art echter Seifen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst unter schwacher Gelbfärbung. Bei 24stündigem Stehen der Lösung im offenen Gefäß scheidet sich der Körper anscheinend unverändert aus.

In Sodalösung gelöst, reduziert Hirtinsäure Permanganatlösung augenblicklich schon in der Kälte, wogegen die Fehling'sche Lösung nicht reduziert wird.

Fimbriatsäure (Zopf 1906).

Lit.: Zopf XXV, 26.

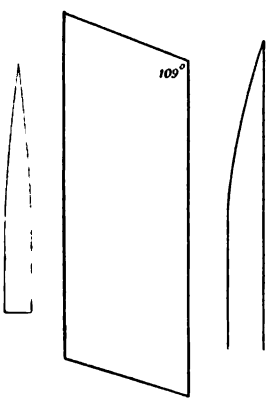
Vorkommen: In *Cladonia fimbriata* (L.) Fr. var. *simplex* (Weis).

Darstellung: Man kocht die Flechte wiederholt mit Aceton aus und destilliert die vereinigten Auszüge bis auf ein Volum ab, welches dem der angewandten Flechtenmasse entspricht. Beim Erkalten und 24stündigem Stehen fallen Fumar-Protocetrarsäure und Wachs aus, die man abfiltriert. Im Filtrat findet sich im wesentlichen Fimbriatsäure und grüne Säure. Sie kristallisieren beim allmählichen Eindunsten der braunen Flüssigkeit aus. Von den braunen Schmieren durch Ausstreichen auf der Tonplatte befreit, werden sie am besten

durch kochendes Benzol getrennt, welches die Fumarprotocetrarsäure ungelöst läßt, während Fimbriatsäure in Lösung geht. Die weitere Reinigung der aus dem Benzol auskristallisierten Säure erfolgt durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem Benzol und schließlich aus Äther.

Eigenschaften: Aus Äther erhält man die Säure bei langsamem Auskristallisieren in Gestalt schmälerer oder breiterer Blättchen von rhombischer oder dolchartiger Form (Fig. 11) und rosettenartiger Anordnung; aus heißem Benzol fällt sie beim Erkalten in Aggregaten feinster Nädelchen aus.

Fig. 11.



Aus Äther erhaltene Blättchen der Fimbriatsäure, 250fach. Nach Zopf.

Der stumpfe Winkel des Rhombus beträgt etwa 109°. Zwischen gekreuzten Nikols bleiben die dem Objekttisch genau parallel liegenden Flächen bei jeder Drehung des Tisches dunkel. Doch erscheinen sie bei Verwendung eines Gipsblättchens Rot I rotgelb oder violett, also immerhin schwach doppelbrechend.

In Äther, absolutem Alkohol und heißem Benzol ist die Säure leicht, in kaltem Benzol schwer, in kaltem 60 proz. Alkohol etwas weniger leicht löslich, als in absolutem. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Kalilauge löst leicht und ohne Gelbfärbung, desgleichen wässriges Kaliumbikarbonat. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schwach bräunlicher Farbe. Die kalischen Lösungen schäumen beim Schütteln nach Art echter Seifen. Permanganat wird von der in Sodalösung gelösten Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur reduziert.

Aspicilsäure (Hesse 1904).

Lit.: Hesse XVII, 494.

Vorkommen: In *Aspicilia gibbosa* (Kbr.).

Darstellung: Man entsäuert die ätherische Lösung durch Waschen mit wässrigem Kaliumbikarbonat. Nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure zur Waschflüssigkeit fallen zwei Säuren aus. Sie werden von Äther leicht aufgenommen und

bleiben beim Verdunsten desselben zurück. Behandelt man diesen Rückstand mit verdünntem Alkohol, so verbleibt Aspicilsäure.

Eigenschaften: Aus heißem verdünnten Alkohol kristallisiert sie in flachen farblosen, bei 119° schmelzenden, kratzend schmeckenden Nadeln. In Äther und Benzol ist sie leicht, in Benzin weniger leicht löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Spuren von Eisenchlorid keine Färbung. In allen Alkalien löslich ohne irgendwelche Färbung, ist sie in konzentrierter Schwefelsäure unlöslich. In der ammoniakalischen Lösung bewirkt Chlorbaryum einen weißen flockigen Niederschlag.

Gruppe II.

Neutrale farblose Substanzen, welche in allen Alkalien unlöslich sind und in der alkoholischen Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt werden. Hierher gehören:

Zeorin	$C_{52} H_{88} O_4$	Smp.	249—251°
*Zeorinin	$C_{52} H_{84} O_2$	159—161° resp.	182—184°
*Isozeorinin	$C_{52} H_{84} O_2$	Smp.	184—185°
Hydrohaematommin	$C_{40} H_{72} O_4$	„	101°
Haematommin	$C_{40} H_{64} O_4$	„	143—144°
Caperin	$C_{36} H_{60} O_3$	„	243°
Pertusarin	$C_{30} H_{50} O_2$	„	235°
Caperidin	$C_{24} H_{40} O_2$	„	262°
Barbatin	$C_9 H_{14} O$	„	209°
Lepranthin	$C_{25} H_{40} O_{10}$	„	183°
Porin	$C_{43} H_{70} O_{10}$	„	166°
Leiphaemin		„	165—166°
Diploïcin		„	225°
Calyciarin		„	282°
Stigmatidin		„	225—227°
Stictalbin		„	223°
Catolechin		„	214—215°
Haematommidin		„	194—196°
Aspicilin		„	150°

Zeorin (Paternò 1876).

Lit.: Paternò I, 78. Zopf I, 130—132; II, 49, 53, 64, 67, 72; VII, 244, 255, 281; VIII, 270; XIII, 329, 331; XV, 47; XVIII, 326. 349; XXII, 116, 120. Hesse XI, 482.

Vorkommen: Nach Paternò angeblich in *Lecanora sordida* (Pers.) = *Zeora sordida* Körber, und zwar in einer besonderen, in Italien gesammelten Varietät, welche, weiß man nicht. Mit der echten *Lecanora sordida* (Pers.) hat die Flechte jedenfalls nichts zu tun, da jene nach Zopf VIII, 270 kein Zeorin enthält.

Lecanoreen:

Lecanora (Zeora) *sulphurea* (Hoffm.)	Zopf XVIII, 326.
„ *thiodes* Sprengel	„ VII, 255.
„ *epanora* Ach.	„ XIII, 331.
Haematomma coccineum (Dicks.)	„ II, 40; XXII, 120.
„ *leiphaemum* (Ach.)	„ XV, 47; XVII, 349.
„ *porphyrium* (Pers.)	„ XXII, 116.
Diploschistes cretaceus (Mass.)	„ VII, 281.
Placodium saxicolum (Poll.)	„ II, 53.
Dimelaena oreïna (Ach.)	„ VII, 290.

Physciaceen:

Physcia caesia (Hoffm.)	Zopf II, 64; VII, 243; XIII, 341.
„ *endococcina* Körb.	„ II, 67.
Anaptychia speciosa (Wulfen)	„ VIII, 275.

Cladoniaceen:

Cladonia deformis (L.)	Zopf XIII, 331.
„ *coccifera* (L.) var. *pleurota* (Flörke)	„
„ *coccifera* (L.) var. *stemmatina* Ach. vom Kehnmoor in Oldenburg	„
„ *bellidiflora* (Ach.) var. *coccocephala* (Ach.).	

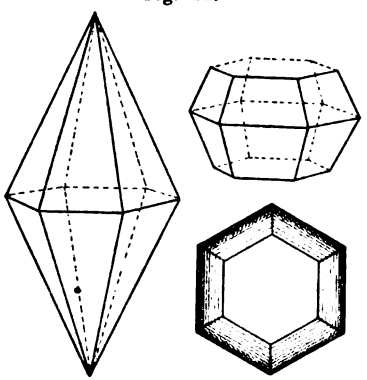
Gewinnung: Man zieht die Flechten wiederholt mit kochendem Äther oder Chloroform aus, vereinigt die Auszüge, destilliert das Lösungsmittel ab, und entfernt die durch Chlorophyll und Harz dunkelgrüne Mutterlauge durch Absaugen an der Wasserluftpumpe.

Will man aus der zurückbleibenden Kristallmasse nur Zeorin gewinnen, so verreibt man dieselbe mit verdünnter Kalilauge. Hierdurch werden alle anderen Substanzen entfernt, während das Zeorin ungelöst bleibt. Dasselbe wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet, worauf man es aus kochendem Alkohol mehrmals umkristallisiert.

Eigenschaften: Bei langsamem Auskristallisieren aus Chloroform oder absolutem Alkohol erhält man nach Zopf II, 49 hexagonale kurze Doppelpyramiden (Fig. 12) von meist sehr schöner Ausbildung, welche an und für sich schon ein Erkennungsmittel des Zeorins bilden können, da kein anderer Flechtenstoff diese Kristallform aufweist.

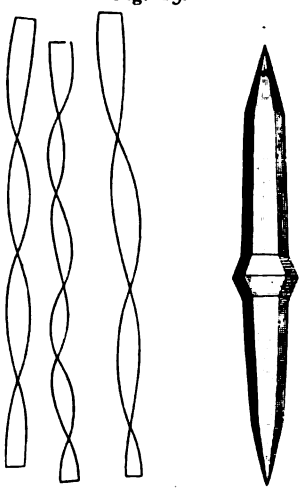
Bei langsamem Auskristallisieren aus 70proz. Alkohol erhielt ich vorwiegend langgestreckte Formen wie in beistehender Fig. 13.

Fig. 12.



Links ein durch sehr langsames Auskristallisieren aus Chloroform erhaltener Zeorinkristall in Form einer vollständigen hexagonalen Doppelpyramide.
Rechts eine unvollständige, bei schnellerem Auskristallisieren erhaltene Doppelpyramide, von der Seite und von oben betrachtet.

Fig. 13.



Rechts ein Zeorinkristall aus Alkohol. Links dünne, gedrehte Blättchen, aus der ätherischen Mutterlauge erhalten, 200fach.

Schnelleres Auskristallisieren aus Chloroform und besonders auch aus Benzol führt zu stark abgestutzten Doppelpyramiden in Form von zierlichen und äußerst regelmäßigen sechseckigen Platten (Fig. 12).

Man vergleiche auch die kristallographische Untersuchung von Kappen 154, der die Angaben Zopfs bestätigte und ergänzte.

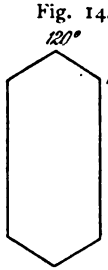
Aus der ätherischen Mutterlauge erhielt Zopf XXII, 115 bei schnellem Auskristallisieren das Zeorin zum Teil in Form schmaler sehr dünner Blättchen, welche in Abständen gedreht erschienen (Fig. 13). Dickere Blättchen waren mehr prismenartig und zeigten diese sonderbare Erscheinung nicht.

Durch langsames Kristallisieren aus Essigsäure läßt sich Zeorin in Form gestreckter, meist sechsseitiger Täfelchen erhalten (Fig. 14).

Die aus Benzol erhaltene Substanz ist frei von Kristallwasser und schmilzt nach völliger Reinigung nach Zopf II, 49 bei 249—251°; Paternò gab 230–231° an, hatte aber nicht völlig gereinigt; Hesse ebenfalls 230—231; bei raschem Erhitzen fand er 236—238°, bei sehr langsamem 228°.

Alkohol, Äther, Benzol lösen in der Kälte wenig, in der Wärme etwas mehr, auch Chloroform und Eisessig nehmen erst beim Kochen reichlichere Mengen auf. Schwefelkohlenstoff löst ziemlich leicht.

Fig. 14.



Zeorin aus Essigsäure.

Das Zeorin gehört zu den wenigen Flechtenstoffen, welche in allen Alkalien völlig unlöslich sind. Es schmeckt nicht bitter. Die alkoholische Lösung rötet sich nicht mit Lakmus und nimmt mit Eisenchlorid keine besondere Färbung an.

Paternò fand für das Zeorin als einfachste Formel $C_{18}H_{22}O$.

Die von Hesse XI, 483 gefundenen Werte stimmen zu dieser Formel.

Berechnet für $C_{18}H_{22}O$:		Gefunden:
C	80,41	80,43
H	11,34	11,48

Nach Hesse muß aber diese Formel, der das Molekulargewicht von 194 entspricht, vervierfacht werden, also $C_{52}H_{88}O_4$ lauten, weil Hesses Siedepunktsbestimmungen zu M = 765 resp. 766 führten und letztere Formel für M = 776 ergibt.

Spaltungsprodukte. 1. Kocht man die Kristalle mit absolutem Alkohol, dem ein paar Tropfen konzentrierter Salzsäure zugesetzt sind, so entsteht nach Zopf (I, 131; II, 50) Zeorinin, das beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbade in sehr dünnen, farblosen, glänzenden, rhombischgeformten Blättchen kristallisiert, aus Benzol dagegen, wie Zeorin, in hexagonalen Doppelpyramiden (nach Zopf). Man filtriert es ab und reinigt es durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol, worauf es bei 182—184° schmilzt.

Sehr leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in kaltem Petroläther, etwas weniger

gut in kaltem Alkohol und Aceton. Gleich dem Zeorin ist es völlig unlöslich in Wasser, wie in allen Alkalien. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung nimmt mit Eisenchlorid keine besondere Farbe an.

Das Zeorinin hat nach Hesse die Formel $C_{52}H_{84}O_2$ und entsteht aus dem Zeorin nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Zeorin}}{C_{52}H_{88}O_4} - \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Zeorinin.}}{C_{52}H_{84}O_2}.$$

Nach Hesse verbindet sich, beim Umkristallisieren aus mäßig verdünntem Alkohol, das Zeorinin mit 2 Mol. H_2O und bildet jetzt zarte lange farblose Nadeln, welche ihr Kristallwasser, wie es scheint, bis auf einen sehr kleinen Rest bei 120° verlieren. Dieses Zeorinin schmilzt nun bei 159 bis 161°. Wird es aber aus absolutem Alkohol umkristallisiert, so erhöht sich der Schmelzpunkt wieder auf 182–184°.

Auch Zopf I, 131 hat die bei 159—161° schmelzende Modifikation erhalten.

Wird das Zeorin, statt nur ganz kurze Zeit (d. h. nur bis zur erfolgten Lösung), ein oder mehrere Stunden mit salzsäurehaltigem Alkohol gekocht, so können nach Hesse zwei Möglichkeiten eintreten. Entweder entsteht neben Zeorinin eine kleine Menge von Isozeorinin oder aber die ganze Menge des anfänglich entstandenen Zeorinins wird in Isozeorinin übergeführt.

Das Isozeorinin, das man auch dann erhält, wenn man reines Zeorinin mit salzsäurehaltigem Alkohol am Rückflußkühler kocht, und die Lösung mit dem dreifachen Volum Wasser versetzt, stellt nach Hesse ein weißes amorphes Pulver dar, das sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, nicht dagegen in Wasser, auch nicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst. Es ist wasserfrei und schmilzt nach Hesse bei 184—185°.

Es hat nach Hesse dieselbe Formel wie das Zeorinin $C_{52}H_{84}O_2$.

2. Wenn man das Zeorin statt mit salzsaurem Äthylalkohol mit salzsaurem Methylalkohol so lange kocht, bis alles gelöst ist, so entsteht nach Zopf neben einem anderen farblosen Körper Zeoridin. Beim Einengen der Lösung kristallisiert es in farblosen Nadeln aus, die man abfiltriert und zur weiteren Reinigung aus Methylalkohol umkristallisiert.

Hydrohaematommin (Hesse 1905).

Lit.: O. Hesse XVIII, 164.

Vorkommen: In einer nicht näher bezeichneten Varietät von *Haematomma coccineum* (Dicks.).

Darstellung: Man zieht die Flechte mit kochendem Äther aus, filtriert die beim Erkalten sich abscheidenden Kristalle ab und entsäuert das Filtrat durch Waschen mit wässrigem Kaliumbikarbonat, worauf man abdestilliert. Die erhaltene Kristallmasse stellt ein Gemisch von Atranorin, Zeorin und Hydrohaematommin dar. Um letzteres zu erhalten, spült man das Gemisch mit Eisessig ab, erwärmt diesen und setzt nur wenig heißes Wasser zu. Die entstehenden Kristalle filtriert man ab und versetzt das Filtrat nach dem Erwärmen wiederum mit heißem Wasser bis zur milchigen Trübung. Schließlich erhält man eine Masse dünner langer Nadeln, welche Hydrohaematommin darstellen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus heißer verdünnter Essigsäure.

Elementaranalyse: Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung folgende Werte:

Berechnet für $(C_{10}H_{18}O)_4$:		Gefunden:
C	77,84	77,71
H	11,76	12,10

Eigenschaften: Das Hydrohaematommin schmilzt bei 101°. Es löst sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig, nicht in Kalilauge, Sodalösung, Wasser. Es besitzt keinen Geschmack. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es bei 15—20° rot gefärbt, ohne sich zu lösen, beim Kochen erhält man eine schwarzbraune Lösung. Wird die Chloroformlösung mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, so färbt sich das Chloroform rot, die Säure bräunlich. Dieselbe Reaktion zeigt Zeorin.

Hesse meint, daß das n in obiger Formel durch die Zahl 4 auszudrücken sei. Beweis fehlt.

Er glaubt ferner, daß Zeorin, Haematommin und Hydrohaematommin in naher Verwandtschaft stehen, was richtig sein dürfte. Die Beziehungen drückt er in folgender Zusammenstellung aus:

Zeorin $C_{52}H_{88}O_4$ \
Haematommin $C_{40}H_{64}O_4$ } Differenz $12\,CH_2$ \
Hydrohaematommin $C_{40}H_{72}O_4$ } Differenz 8 H.

Haematommin (Hesse 1902).

Lit.: Hesse XV, 560.

Vorkommen: In *Haematomma coccineum* (Dicks.) var. *abortivum* Hepp.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus, filtriert die beim Erkalten ausfallenden Kristalle ab und wäscht das ätherische Filtrat im Scheidetrichter zur Entfernung von Coccinsäure mit wässrigem Natriumbikarbonat. Hierauf destilliert man ab, löst das erhaltene Kristallgemisch in heißem Eisessig und setzt heißes Wasser bis zur beginnenden Kristallisation zu. Die erhaltene Kristallmasse besteht aus Atranorin und Haematommin. Zur Abtrennung des ersteren dient verdünnte Kalilauge. Hierbei bleibt Haematommin als unlöslich zurück. Zur Reinigung dient Auflösung in heißem Eisessig und Versetzen der heißen Lösung mit heißem Wasser, wobei das Haematommin ausfällt.

Eigenschaften: Schwer löslich in Äther und Alkohol, wenig in Eisessig, unlöslich in allen Alkalien. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalk Färbung.

Das Haematommin enthält kein Kristallwasser und schmilzt bei 143—144°.

Die Elementaranalyse ergab:

Berechnet für $(C_{16}H_{16}O)_n$:		Gefunden:
C	78,86	78,61
H	10,62	10,40

Caperin (Hesse 1898).

Lit.: O. Hesse X, 431—433.

Vorkommen: In *Parmelia caperata* (L.), aber nach Hesse nur in auf Eichen gewachsenen Exemplaren.

Darstellung: Hesse zog *P. caperata* mit kochendem Äther aus und destillierte die Hauptmenge desselben ab, worauf sich Caperin, Caperidin, Caprarsäure und Usninsäure abschieden. Aus diesem Gemisch entfernt man zunächst

Caprarsäure und Usninsäure durch Behandlung desselben mit mäßig warmer Sodalösung; die Trennung des Caperins vom Caperidin wird durch Auskochen mit Äther bewirkt, in welchem sich das Caperin leicht, das Caperidin schwer löst. Zur Reinigung kristallisiert man aus starkem, heißen Alkohol um.

Eigenschaften: Farblose flache kleine Prismen vom Schmelzpunkt 243°. Äther, heißer Alkohol, Chloroform, Benzol, heißer Eisessig lösen ziemlich leicht, kalter Eisessig löst schwer.

Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt weder mit Eisenchloridspuren noch mit Chlorkalk Färbungen.

In Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien ist der Körper unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure färbt in der Kälte nicht, beim Erwärmen gelb und dann braun.

Zusammensetzung: Die Analyse von Hesse X, 431 ergab folgende Werte:

Berechnet für $(C_{12}H_{20}O)_3$:		Gefunden:	
C	80,00	80,17	79,87
H	11,11	11,25	11,16

Das Molekulargewicht für obige Formel beträgt 540. Durch die Molekulargewichtsbestimmung nach dem Siedepunktsverfahren von Beckmann fand Hesse für M 542, 512, 537.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 bildet sich kein Alkyljodid.

Durch 24stündiges Erhitzen des Caperins mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr bei 150° erhielt Hesse X, 433 einen Körper, den er als das Dihydrat des Caperins bezeichnet.

Berechnet für $C_{72}H_{122}O_7$:		Gefunden:	
C	78,69	78,99	79,10
H	11,11	10,97	11,04

Es bildet sich aber bei diesem Verfahren nur sehr wenig, ein großer Teil des Caperins scheidet sich beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit unverändert ab. Aus dem Filtrat wird das Dihydrat durch Zusatz von etwas heißem Wasser in Form von weißen Nadeln gewonnen, deren Masse an der Luft zu „unansehnlichen Brocken“ wird.

In heißem Alkohol ist es viel leichter löslich als Caperin und scheidet sich daraus beim Erkalten in gelatinösen, aus zarten Nadeln bestehenden Massen ab. Der Schmelzpunkt

liegt nach Hesse bei 227—228°. Beim Umkristallisieren aus heißem Eisessig geht die Substanz wieder in Caperin über.

Wird die heiße Benzollösung des Caperins rasch abgedampft, so soll sich nach Hesse ein Körper abscheiden, den er Dicaperin nennt und der nur wenige Grade höher als Caperin schmilzt (bei 248—250°). Durch Umkristallisieren aus Eisessig liefert er Caperin.

Pertusarin (Hesse 1898).

Lit.: O. Hesse XI, 504.

Vorkommen: Nach Hesse in einer *Pertusaria*, die er fälschlich als *P. amara* (Ach.) bezeichnete.

Darstellung: Aus der Ätherlösung der Flechte, die zuvor mit wässrigem Kaliumbikarbonat ausgeschüttelt war, erhielt Hesse beim Abdestillieren das Pertusarin neben Pertusaren und Pertusaridin. Letztere beiden Stoffe wurden dadurch hinweggeschafft, daß man das Gemisch in heißem Chloroform löste und die Lösung erkalten ließ, wobei sich Pertusaren und Pertusaridin ausschieden, die letzten Reste nach Zufügen von Petroläther. Beim Verdunsten des Filtrats kristallisiert Pertusarin aus und wurde durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig gereinigt.

Eigenschaften: Das Pertusarin bildet kleine farblose, geschmacklose Blättchen, welche bei 235° schmelzen. Wird es höher erhitzt, so destilliert es anscheinend unverändert über.

Es löst sich schwer in Äther, Eisessig, Aceton und Alkohol, leicht in Chloroform, insbesondere beim Erwärmen, kaum in Petroläther oder Ligroïn, nicht in Wasser, Sodalösung, Kali- oder Natronlauge, Ammoniak. Salpetersäure von 1,4 spezifischem Gewicht wirkt selbst beim Kochen nicht darauf ein. Die alkoholische Lösung reagiert vollkommen neutral und gibt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalk eine Färbung.

Zusammensetzung: Hesse fand bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{30}H_{50}O_2$:		Gefunden:			
C	81,44	81,63	82,02	81,90	81,73
H	11,31	11,37	11,01	11,30	11,48

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode von Beckmann ergab im Mittel 433, während das Molekulargewicht nach obiger Formel 442 beträgt.

Caperidin (Hesse 1898).

Lit.: O. Hesse X, 434.

Vorkommen: In *Parmelia caperata* (L.) nach Hesse, aber angeblich nur in der Eichen bewohnenden Form.

Darstellung: Wie beim Caperin angegeben.

Eigenschaften: Aus kochendem Eisessig in glänzenden Blättchen und kurzen Prismen kristallisierend.

Es schmilzt bei 262°, höher erhitzt sublimiert es unverändert in Flocken, welche aus kleinen Blättchen bestehen.

Schwer löslich in Äther und Alkohol, kaltem Benzol und Chloroform, leicht in heißem Benzol und Chloroform, sowie in heißem Eisessig. In allen Alkalien, wie auch in kochender konzentrierter Salpetersäure, in kalter konzentrierter Schwefelsäure unlöslich. Beim Erwärmen mit letzterer färbt es sich gelb, schließlich dunkelbraun.

Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt weder mit Eisenchloridspuren noch mit Chlorkalk eine besondere Färbung. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt verändert es sich ebensowenig wie durch 12stündiges Erhitzen mit Alkohol bei 150°.

Die Analysen Hesses führten zu der Formel $C_{12}H_{20}O$.

Berechnet für $(C_{12}H_{20}O)_2$:		Gefunden:	
		I	II
C	80,00	79,94	80,11
H	11,11	11,04	11,26
M	360	nach dem Siedepunktsverfahren Beckmanns 386.	

Barbatin (Hesse 1895).

Lit.: O. Hesse IV, 169.

Vorkommen: Angeblich in *Usnea barbata* (L.) var. *ceratina* Ach., was Zopf XVI, 64 nicht bestätigen konnte, obwohl er die echte *U. ceratina* Ach. untersuchte.

Gewinnung: Hesse zog die zerkleinerte Flechte in der Kälte mit Petroläther aus und destillierte das Lösungsmittel ab. Der grünliche Rückstand wurde in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich etwas Usninsäure ab, die man abfiltriert. Das Filtrat wird bei niederer Temperatur eingedampft, der Rückstand zur Entfernung von grünlichem Harz mit Petroläther behandelt und hierauf aus heißem Alkohol umkristallisiert. Schließlich schafft man durch Erwärmen der

Kristallmasse mit Kaliumbikarbonat Usninsäurereste weg und kristallisiert das Ungelöste aus kochendem Alkohol um.

Eigenschaften: Das Barbatin schmilzt nach Hesse bei 209° und destilliert in höherer Temperatur unverändert. Es kristallisiert in farblosen Sphenoïden, aus Eisessig in Nadeln. In kaltem Alkohol, Äther und Ligroïn ist es nach Hesse sehr schwer, in Chloroform und Benzol leicht, in kohlensaurem Kalium unlöslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Aus kochendem Essigsäureanhydrid kristallisiert es beim Erkalten unverändert aus; bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein brauner amorpher Körper. Wird die frisch bereitete Lösung des Barbatins in Eisessig mit etwas konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, so tritt Braunfärbung ein.

Das Barbatin kristallisiert wasserfrei und hat nach Hesse die Formel $C_9H_{14}O$

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,26	78,05
H	10,14	10,18

Hesse faßt es daher als ein Homologes zu dem Zeorin $(C_{18}H_{22}O)_4$ auf.

Lepranthin (Zopf 1904).

Lit.: Zopf XIX, 47—51.

Vorkommen: In *Leprantha impolita* (Ehrh.) = *Arthonia pruinosa* Ach.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit dem doppelten Volum Äther aus, entfernt aus dem Auszug durch wiederholtes Waschen mit wässrigem Natriumbikarbonat im Scheidetrichter alle säureartigen Anteile und destilliert den Äther ab. Das Lepranthin kristallisiert hierbei in breiten Täfelchen aus. Zur Entfernung der dunkel-olivengrünen Schmieren löst man die Kristallmasse in kleinen Mengen warmen Benzols und versetzt die Lösung mit dem dreifachen Volum Petroläther, worauf der Körper auskristallisiert. Durch Wiederholungen dieser Vornahme wird völlige Reinigung bewirkt.

Eigenschaften: Die Substanz schmilzt bei 183° ohne Gasentwicklung zur farblosen Flüssigkeit.

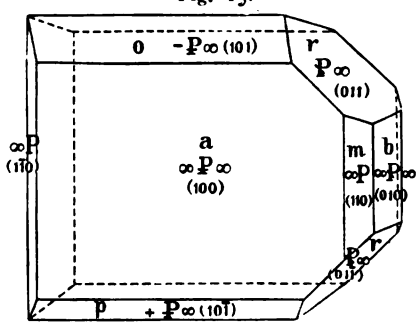
In Alkohol, Äther, Benzol ist sie leicht, in Petroläther schwer löslich. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Das Lepranthin ist in allen Alkalien völlig unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure erscheint farblos. Bitterer oder sonstiger Geschmack fehlt.

Kristallform. Bei langsamem Auskristallisieren aus Alkohol erhielt Zopf schön ausgebildete glasglänzende dicke Platten von 1—3 mm Länge und $^1/_2$—1 mm Breite (Fig. 15).

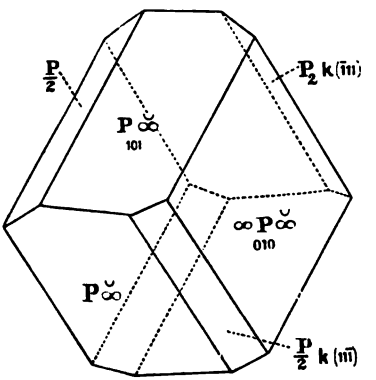
Auf Grund einer näheren kristallographischen Untersuchung fand K. Busz (bei Zopf XIX, 48) die Kristalle monoklin-hemiëdrisch (hemimorph).

Fig. 15.



Ein durch langsames Auskristallisieren aus Alkohol erhaltener Lepranthinkristall. Nach K. Busz.

Fig. 16.



Aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther erhaltener Kristall des Lepranthins. Nach Busz.

Aus gleichen Teilen von Benzol und Petroläther langsam auskristallisiert erschien das Lepranthin in kleinen, fast quadratischen, weißen Kriställchen, welche bei der Messung Winkel gaben, die nicht mit den aus Alkohol erhaltenen Formen übereinstimmten. Die Form ist vielleicht rhombisch-hemiëdrisch (Fig. 16).

Die aus Benzol (mit oder ohne Petrolätherzusatz) erhaltenen Kristalle verloren beim Liegen an der Luft allmählich ihren ursprünglichen Glanz und wurden blind, eine Erscheinung, die wahrscheinlich auf einem Verluste an Kristallbenzol beruht.

Der hemiëdrischen Beschaffenheit der Kristalle entsprechend erwies sich das Lepranthin optisch aktiv und zwar in der Chloroformlösung stark rechtsdrehend. $[a]D^{17°} = +71°$ (Salkowski).

Die Elementaranalyse der auf dem Wasserbade getrockneten Kristalle führte zu der Formel $C_{25}H_{40}O_{10}$.

	Berechnet:	Gefunden: I	II	Mittel
C	60,00	60,05	60,24	60,14
H	8,00	8,21	8,09	8,15

Porin (Hesse).

Lit.: O. Hesse XVI, 62.

Vorkommen: Nach Hesse in *Pertusaria glomerata* (Ach.).

Darstellung: Man wäscht den ätherischen Auszug mit wässrigem Kaliumbikarbonat, um säureartige Anteile wegzuschaffen und destilliert nun den Äther ab. Der Rückstand besteht aus unreinem Porin. Zur Reinigung löst man ihn in heißem Eisessig und setzt diesem sofort kleine Mengen heißen Wassers zu, bis keine Fällung mehr auftritt. Die abfiltrierte Fällung wird in gleicher Weise wiederholt behandelt.

Eigenschaften: Gelbliche geschmacklose, mikroskopisch kleine Blättchen, die bei 166° schmelzen und sich ziemlich leicht in kaltem, leicht in heißem Alkohol lösen. Diese Lösung reagiert neutral und gibt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalk irgendwelche Färbung.

In Natronlauge, Soda oder Ammoniak unlöslich. Kristallwasser fehlt.

Die Analyse Hesses ergab die noch unsichere Formel $C_{48} H_{70} O_{10}$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	69,22	69,32	—
H	9,45	9,37	—
OCH_3	4,15	4,00	4,05

Spaltungsprodukte. Durch das Verfahren von Zeisl fand Hesse Methoxyl. Die hierbei erhaltene Reaktionsflüssigkeit wurde mit Äther behandelt und dieser mit wässrigem Natriumbisulfit. Beim Abdestillieren erhält man einen Rückstand, der aus Porinin besteht.

Aus heißem Eisessig kristallisiert es beim Erkalten in farblosen Nadeln aus, schmilzt bei 70—71°, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Benzol. Die alkoholische Lösung wird weder durch Eisenchlorid noch durch Chlorkalk gefärbt. Kristallwasser fehlt der Substanz.

Die Analyse Hesses ergab:

Berechnet für n $C_{31}H_{50}O$:		Gefunden:
C	62,01	62,23
H	10,41	10,62

Das Porin zeigt in seinen äußeren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit Zopfs Leiphaemin.

Leiphaemin (Zopf 1901).

Lit.: Zopf XV, 47; XVIII, 347; XXII, 111, 117, 121, 122, 125.

Vorkommen: In *Haematomma porphyrium* (Hoffm.), *H. coccineum* (Dicks.) und *H. leiphaemum* (Ach.).

Darstellung: Man kocht die Flechten mit Äther aus und destilliert den Auszug vollständig ab. Der Rückstand wird mit kleiner Menge kalten Äthers gewaschen, um die grünbraunen Schmieren zu entfernen. Hierauf zieht man ihn mit verdünnter wässriger Natronlauge aus. Hierbei werden säureartige Stoffe weggeschafft, während Leiphaemin und Zeorin als in Natronlauge unlöslich zurückbleiben. Nachdem man dieses Gemisch sorgfältig ausgewaschen hat, behandelt man es mit kochendem 60 proz. Alkohol. Hierbei bleibt bereits ein Teil des Zeorins zurück, ein anderer fällt beim Erkalten des Filtrats aus. Man engt nun die alkoholische Lösung ein, filtriert eventuell abgeschiedenes Zeorin ab, läßt auskristallisieren und wiederholt das Umkristallisieren aus Alkohol, bis schließlich alles Zeorin entfernt ist.

Bei langsamem Auskristallisieren der eingeengten ätherischen Lösung erhält man strahlige Büschel hübsch ausgebildeter Platten. Sie sind farblos und glasglänzend. Im einfachsten Falle zeigen die mehr oder minder breit tafelig ausgebildeten Flächen Rhombenform (Fig. 17). Der stumpfe Winkel beträgt 115°, der spitze 65°. Vorwiegend erscheinen die tafeligen Flächen sechseckig. Die Winkel betragen 115°, 130° und 117 1/2°. Die Randflächen stehen senkrecht zur Tafel: Die Auslöschungsrichtungen liegen parallel und senkrecht zur Längsrichtung. Dickere, dem Objekttisch parallel liegende Tafeln zeigen im konvergenten Licht schöne Axenbilder, welche auf optische Zweiaxigkeit hindeuten. Der scheinbare Winkel der Axen beträgt ca. 40°.

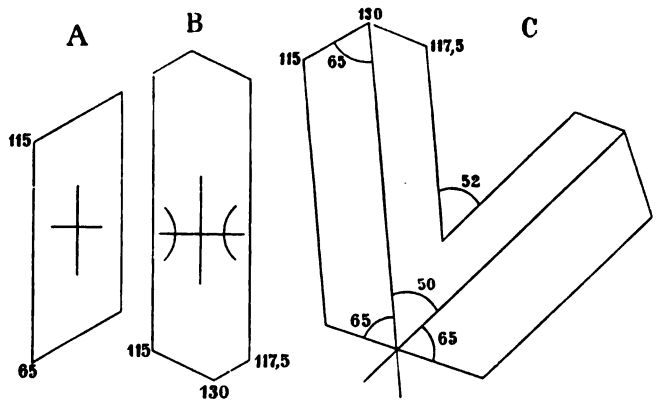
Die Kristalle sind spaltbar parallel zu den Randflächen und senkrecht dazu.

Bisweilen kommen Zwillinge vor. Sie bilden mit den Längsachsen einen Winkel von 52° (Fig. 17 *C*).

Nach vorstehenden Mitteilungen, die ich Herrn Kollegen K. Busz verdanke, gehören die Kristalle dem rhombischen System an.

Bei 165—166° schmilzt die Substanz ohne Gasentwickelung zur farblosen Flüssigkeit, beim Erkalten wieder auskristallisierend.

Fig. 17.



Leiphaeminkristalle aus Äther. *A* Tafel von Rhombenform; das Kreuz bezeichnet die Richtung der Auslöschungen. *B* Sechseckige Tafel. *C* Zwillingskristall. Nach Busz und Zopf.

In kaltem 60 proz. Alkohol löst sich Leiphaemin sehr schwer, in kochendem ziemlich gut. in kaltem absoluten Alkohol schwer, in heißem leicht, in kaltem Äther schwer, in kochendem leicht; dasselbe gilt für Benzol, Chloroform und Eisessig. Schwefelkohlenstoff löst mäßig gut, kochender Petroläther sehr schwer. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Das Leiphaemin ist in allen Alkalien unlöslich, von konzentrierter Schwefelsäure wird es unter Gasentwickelung erst rotgelb, dann zinnoberrot, endlich rotbraun.

Diploïcin (Zopf 1904).

Lit.: Zopf XIX, 59.

Vorkommen: In *Diploïcia canescens* (Diks.).

Darstellung: Man kocht das Flechtenpulver mit viel Äther aus, destilliert bis zu einem Volum ab, das dem Volum des

Flechtenpulvers entspricht und wäscht im Scheidetrichter mit wässrigem Natriumbikarbonat aus. Hierbei fällt ein indifferentes Kristallgemisch aus, das abgetrennt und in heißem Benzol gelöst wird. Beim Erkalten in bedeckter Kristallisierschale und eintägigem Stehen kristallisieren relativ große, bräunliche halbkugelige korallenstockähnliche Aggregate des Diploïcins aus, daneben große, schneeweiße, aus feinsten langen Nädelchen bestehende Polster von Catolechin. Mittels eines Spatels lassen sich die beiden Kristallisationen aus der Mutterlauge getrennt herausheben.

Beim Abtrocknen und Pressen zwischen Filtrierpapier zerfallen die Diploïcin-Aggregate in kleine, bräunlichen Quarzkörnern ähnlich sehende unter dem Mikroskop aus winzigen etwa pyramidenartigen scharfspitzigen Kriställchen bestehende Fragmente.

Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem Benzol. Die hierbei erhaltenen Kristalle behalten dabei stets eine sehr schwach bräunliche Farbe.

Eigenschaften: Die Substanz schmilzt glatt bei 225° zur gelbbräunlichen Flüssigkeit, aus der beim Erkalten des Schmelzröhrchens schwachbräunlich gefärbte, dickere, und mehr büschelartig angeordnete, dünnere Kristalle herauskommen. In kaltem Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol schwer, in der Wärme etwas leichter löslich.

In allen Alkalien unlöslich, desgleichen in konzentrierter Schwefelsäure. Die alkoholische Lösung rötet weder Lakmuspapier, noch wird sie durch Eisenchlorid gefärbt. Bitterer Geschmack fehlt.

Calyciarin (Zopf 1903).

Lit.: Zopf XX, 47; XXI, 303.

Vorkommen: In der Calyciacee *Lepraria flava* (Schreb.) Ach. f. *quercina* Zopf XX. 45 und *Ochrolechia androgyna* (Hoffm.) Zopf XXI, 301.

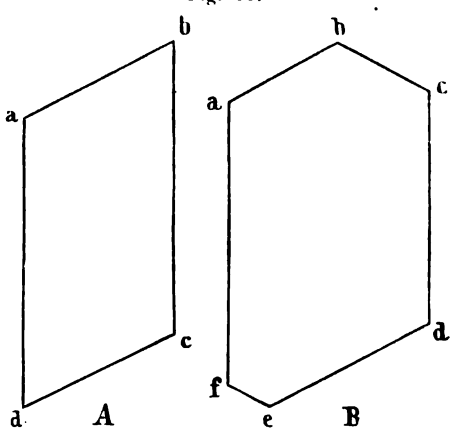
Gewinnung: Man zieht die von ersterer Flechte besetzte Eichenborke wiederholt mit Äther aus und destilliert von den vereinigten Auszügen das Lösungsmittel bis auf einen geringen Rest ab. Hierbei kristallisiert das Calyciarin neben Calycin und Pinastrinsäure aus.

Nachdem man die olivengrüne Schmieren enthaltende Mutterlauge abgesaugt hat, löst man das Kristallgemisch in kochendem Äther und behandelt die erkaltete Lösung im Scheidetrichter mit wässrigem Natriumbikarbonat, um die Pinastrinsäure wegzuschaffen. Beim Abdestillieren des Äthers erhält man jetzt nur noch Calycin und Calyciarin. Zur Trennung beider empfiehlt sich Anwärmen des Gemisches mit wenig absolutem Alkohol, dem man etwas Petroläther zufügte. Hierbei bleibt das Calyciarin in der Hauptmenge zurück und kann durch Umkristallisieren aus Alkohol vollends gereinigt werden.

Es schmilzt bei etwa 282° und kristallisiert beim Erkalten wieder aus.

Aus Äther, Petroläther und Alkohol kristallisiert es in silberigen Blättchen von starkem Glasglanz. Beim langsamem Auskristallisieren aus einer heißgesättigten Lösung in absolutem Alkohol wird es in relativ großen und dicken Platten gewonnen, welche dem monoclinen System anzugehören scheinen.

Fig. 18.



Kristallplatten des Calyciarins, aus absolutem Alkohol. *A* Platte mit rhombischer, *B* eine solche mit sechsseitiger Fläche, 540fach. Nach Zopf.

Die tafelig ausgebildeten Flächen sind im einfachsten Falle rhombisch gestaltet (Fig. 18 *A*). Winkel *a b c* beträgt etwa 64°, Winkel *b c d* etwa 116°. Die Auslöschungsrichtungen liegen parallel und senkrecht zu *a d*. Die randlichen Flächen sind schmal, paarweise parallel und anscheinend schief zur Breitfläche.

Gewöhnlich erscheinen die Spitzen des Rhombus weggeschnitten, so daß sechseckige Platten entstehen (Fig 18 *B*) und *a b c* bezw. *d e f* etwa 128° beträgt. Die Schnittflächen schienen schräg zur breiten Fläche zu stehen.

Dickere Platten zeigten im konvergenten Lichte zwei hübsche Axenbilder.

In kaltem absoluten Alkohol, kaltem Eisessig, kaltem

Äther wie Petroläther ist sie sehr schwer, in kaltem Benzol und Chloroform schwer, in kochendem absoluten Alkohol, Äther, Petroläther schwer, in kochendem Benzol, Chloroform, Eisessig leichter löslich; in sämtlichen Alkalien unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure löslich.

Die alkoholische Lösung rötet nicht Lakmuspapier und wird durch Eisenchlorid weder rot noch violett.

Catolechin (Zopf 1904).

Lit.: Zopf XIX, 61.

Vorkommen: In *Diploïcia canescens* (Dicks.) = *Catolechia canescens* Th. Fries.

Darstellung: Wie beim Diploïcin (S. 66); Reinigung durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem Benzol.

Eigenschaften: Aus Benzol kristallisiert der Körper in langen feinen weißen Nädelchen, geschieht das langsam, so entstehen ansehnliche Polster. Getrocknet zeigt die Nadelmasse Seidenglanz. Bitterer Geschmack fehlt.

Bei 214—215° schmilzt das Catolechin zur gelblichen Flüssigkeit, von 210° ab erweichend.

In Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig ist es bei gewöhnlicher Temperatur schwer, in der Wärme besser löslich. In heißem Benzol löst sich Catolechin leichter als Diploïcin. Kochender Petroläther löst sehr schwer.

Das Catolechin ist in allen Alkalien unlöslich, desgleichen in konzentrierter Schwefelsäure.

Es rötet nicht Lakmus und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Haematommidin (Hesse 1902).

Lit.: Hesse XV, 559.

Vorkommen: In *Haematomma coccineum* var. *abortivum* (Hepp).

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus. Die beim Erkalten sich abscheidenden Kristalle werden abfiltriert. Das Filtrat entsäuert man mit wässrigem Kaliumbikarbonat und destilliert den Äther ab. Das so erhaltene Kristallgemisch löst man in heißem Eisessig und setzt heißes Wasser bis zu beginnender Kristallisation zu. Das sich abscheidende Gemenge von Atranorin und Haematommin entfernt man durch Abfiltrieren und hat nun im Filtrat Haematommidin.

Die essigsaure Lösung neutralisiert man mit Soda und schüttelt die hierbei trüb gewordene Flüssigkeit mit Äther aus, worauf man abdestilliert. Den Rückstand löst man in heißem Alkohol, aus dem sich beim Erkalten Haematommidin in kugeligen, aus winzigen Nädelchen bestehenden Aggregaten abscheidet.

Eigenschaften: Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol, gut in Benzol, Aceton und heißem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol.

Das Haematommidin kristallisiert wasserfrei und schmilzt bei 194—196°. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch Chlorkalklösung wird die Substanz ebenfalls nicht gefärbt. Sie ist unlöslich in allen Alkalien. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelblicher, beim Erwärmen ins Braunrote gehender Farbe.

Stigmatidin (Zopf).

Vorkommen: In *Stigmatidium venosum* (Sm.) von Buchenrinde.

Darstellung: Man zieht die Flechte wiederholt mit Äther aus und destilliert die vereinigten Auszüge bis auf ein sehr geringes Volum ab. Hierbei kristallisiert die Substanz in feinen langen farblosen Nädelchen aus. Von beigemengten Resten eines anderen farblosen Körpers reinigt man sie durch Anreiben mit verdünnter Natronlauge, wobei das Stigmatidin als unlöslich zurückbleibt. Nach Auswaschen und Trocknen kristallisiert man langsam aus Chloroform-Petroläther um, wobei man den Körper in Form von schmalen flachen Prismen erhält, deren breite Flächen rhombische Gestalt zeigten, meist mit Abstutzung an den Enden.

Das Stigmatidin schmolz bei etwa 225—227°, sinterte aber vorher etwas. In absolutem Alkohol, Äther, Benzol ist es selbst beim Kochen ziemlich schwer löslich, in kaltem Chloroform leicht, in kochendem Petroläther sehr schwer.

Die alkoholische Lösung reagiert neutral und wird durch wenig Eisenchlorid nicht rot oder blau.

Ätzalkalien lösen nicht. Konzentrierte Schwefelsäure färbte die Kristallmasse blutrot bis purpurbraun und löste sie mit harzartiger bis rotbrauner Farbe, die beim Erhitzen sich nicht wesentlich veränderte.

Aspicilin (Hesse 1904).

Lit.: Hesse XVII, 495.

Vorkommen: In *Aspicilia gibbosa* (Körb.).

Darstellung: Man entsäuert den ätherischen Auszug der Flechte mit wässrigem Kaliumbikarbonat und destilliert den Äther ab. Nachdem der reichliche, aus farblosen Blättchen des Aspicilins bestehende Rückstand mit sehr kleiner Menge verdünnten Alkohols zur Wegschaffung der grünen Mutterlauge behandelt ist, kristallisiert man aus heißem verdünnten Alkohol um. Was beim Erkalten zuerst ausfällt, ist eine abzufiltrierende Verunreinigung. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Eindunsten im Exsikkator das Aspicilin in langen farblosen atlasglänzenden Blättern aus.

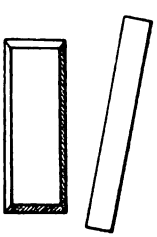
Eigenschaften: Leicht löslich in kochendem Wasser, beim Erkalten der Lösung in glänzenden Blättern ausfallend; ebenfalls leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Eisessig, Aceton, Benzol, weniger leicht in heißem Ligroïn und Petroläther. Die Substanz schmilzt bei 150° und destilliert in höherer Temperatur unverändert. Sie ist geschmacklos. In Alkalien löst sie sich nicht, färbt sich damit auch nicht; in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist sie ohne Färbung löslich, in erwärmter mit gelblicher bis brauner Farbe. Aus heißer konzentrierter Salpetersäure, die nur wenig löst, kristallisiert Aspicilin unverändert beim Erkalten aus.

Stictalbin (Zopf).

Vorkommen: In *Sticta glauco-lurida* Nyl. aus Arnolds Lich. exs. Nr. 1199.

Darstellung: Man erschöpft die Flechte mit Benzol. Aus dem stark eingeengten Auszug fällt der Körper als ein feines Kristallpulver aus. Auf dem Filter mit wenig Benzol gewaschen, sieht es schneeweiß aus. Die weitere Reinigung wird durch Anrühren mit verdünnter Kalilauge bewirkt, in der der Körper unlöslich ist. Nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen kristallisiert man schließlich aus Aceton um.

Fig. 19.



Stictalbin aus Benzol.

Eigenschaften: Bei langsamem Eindunsten der benzolischen Lösung erhält man winzige rechteckige schmale Täfelchen (Fig. 19). Am schönsten

werden sie aus der ursprünglichen benzolischen Mutterlauge erhalten. Sie zeigen zwischen gekreuzten Nikols beim Drehen keine Aufhellung. Bei etwa 223° schmilzt der Körper zur bräunlichen Flüssigkeit und kristallisiert beim Erkalten schnell aus. In kaltem Alkohol schwer, in heißem ziemlich leicht löslich; dasselbe gilt von Aceton und Benzol.

Die Substanz ist in allen Alkalien unlöslich. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und wird durch Spuren von Eisenchlorid nicht gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelbbräunlicher Farbe, die beim Erhitzen allmählich dunkler wird; gleichzeitig tritt grüne Fluoreszenz auf.

Gruppe III. **Pulvinsäure-Derivate.**

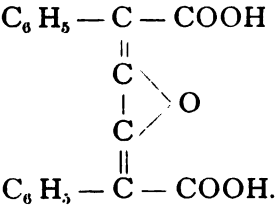
Sie leiten sich von der Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$ ab.

Hierher gehören: Vulpinsäure, Pinastrinsäure, Rhizocarpsäure, Calycin, Stictaurin, Rhizocarpinsäure und wahrscheinlich auch Coniocybsäure und Epanorin.

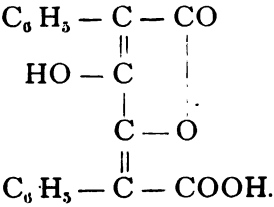
Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch lebhafte Farbtöne aus: Vulpinsäure, Rhizocarpsäure, Pinastrinsäure, Coniocybsäure und Epanorin durch gelbe, Stictaurin und Calycin durch orangene bis rote.

Die Pulvinsäure, die in der Natur, soweit bekannt, nicht vorkommt, hat folgende Konstitution:

Nach Volhard I ist sie aufzufassen als ein inneres Anhydrid der Diphenyl-Ketipinsäure, also als eine ungesättigte Glyciddicarbonsäure:



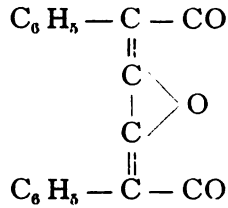
nach Spiegel (III) als eine Hydrooxylactoncarbonsäure:



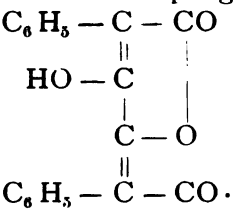
Dieser Auffassung neigte sich zuletzt auch Volhard (II) zu.

Denkt man sich nun das H der einen Carboxylgruppe in der Volhardschen wie in der Spiegelschen Strukturformel ersetzt durch die Methylgruppe CH_3, so entsteht der durch Spiegel und Volhard bekannte Methylester der Pulvinsäure.

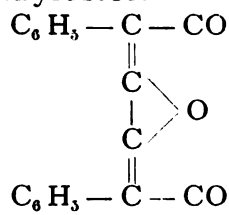
Strukturformel nach Volhard:

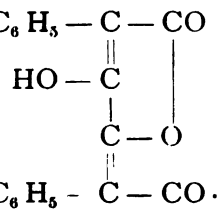


nach Spiegel:

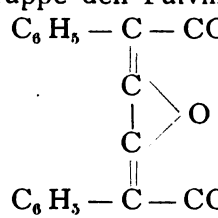


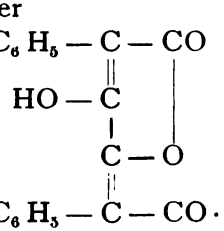
Tritt an jener Stelle die Äthylgruppe C_2H_5 ein, so entsteht der ebenfalls von Spiegel und Volhard dargestellte Äthylester:



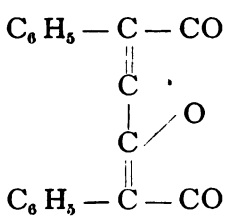


Ferner hat R. Schenck I durch Einführung der n-Propylgruppe den Pulvinsäurepropylester

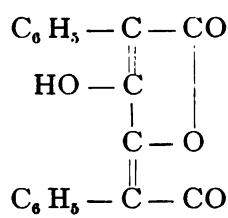




sowie durch Einführung der Benzylgruppe den Pulvinsäure-Benzylester erhalten:



oder



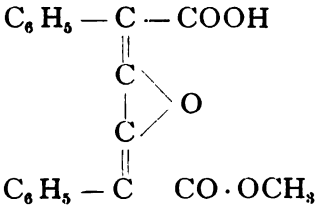
Alle diese Ester besitzen saure Eigenschaften und sind sämtlich gelb gefärbt.

Bisher wurde nur einer in Flechten nachgewiesen, nämlich der als Vulpinsäure längst bekannte Methylester.

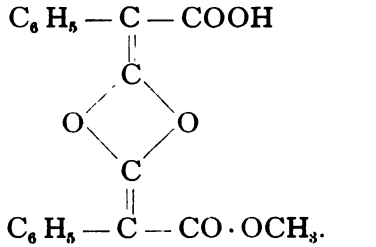
Von den neutralen Pulvinsäureestern, welche Spiegel I und R. Schenck I, 136 darstellten, hat sich bis jetzt noch keiner in Flechten vorgefunden.

Nach Hesse IX, 316 wäre die Pinastrinsäure Zopfs als Oxyvulpinsäure aufzufassen, was er durch die Formel ausdrückt:

Vulpinsäure nach Volhard:



Pinastrinsäure nach Hesse:



Daß die Rhizocarpsäure ein Pulvinsäure-Derivat darstellt, geht aus der Bildung von Pulvinsäure-Äthylester oder von Pulvinsäureanhydrid bei längerer oder kürzerer Behandlung mit Essigsäureanhydrid hervor (Zopf I, 116). Auch Calycin steht zur Pulvinsäure in näherer Beziehung, sofern es beim Kochen mit gesättigter Kalilauge Phenylessigsäure und Oxalsäure liefert (Hesse III). Das Stictaurin ist gleichfalls als Pulvinsäure-Derivat anzusprechen, da es nach Zopf X, 286 mit heißem Äthylalkohol Pulvinsäure-Äthylester und Calycin, mit verdünnter Kalilauge Pulvinsäureanhydrid und Calycin liefert.

Die kristallographischen Untersuchungen von Luedecke (bei Zopf I, 117; X, 284, Volhard), Muthmann und besonders von Kappen haben ergeben, daß die Kristallformen von Pulvinsäure, Pulvinsäureanhydrid, Vulpinsäure (Methylpulvinsäure), Propylpulvinsäure, Rhizocarpsäure und Stictaurin dem monoklinen System, die der Äthylpulvinsäure dem triklinen, die der Pinastrinsäure und des Calycins dem rhombischen System angehören.

Hemimorphie ist an den Kristallen von Rhizocarpsäure durch Kappen I, 168 sicher nachgewiesen und wahrscheinlich auch beim Stictaurin nachweisbar.

Beide Stoffe haben sich durch H. Salkowski als optisch aktiv erwiesen. (Näheres später.)

Die Erzeugung von Pulvinsäure-Derivaten findet, wie folgende Übersicht zeigt, in Vertretern der verschiedensten Familien statt:

Calyciaceen	*Cyphelium chrysocephalum* (Turn.): Vulpinsäure.
	Coniocybe furfuracea (L.): Coniocybsäure.
	Calycium hyperellum Ach.: Rhizocarpsäure.
	Lepraria candelaris Schaer. (zu *Calycium trichiale* Schaer.): Calycin.
	„ *chlorina* Ach. (zu *Calycium chlorinum* Körb.): Vulpinsäure und Calycin.
	„ *chlorina* Stenh. (zu *Calycium chlorinum* Stenh.): Vulpinsäure und Calycin.
	„ *flava* Schreb.: Pinastrinsäure u. Calycin.
Acoliaceen	*Acolium tigillare* (Ach.): Rhizocarpsäure.
Lecideaceen	*Rhizocarpon geographicum* (L.) „
	„ *viridiatrum* (Flk.) „
	„ *oreites* Wainio „
	Raphiospora flavovirescens Borr. „
	Biatora lucida (Ach.) „
Lecanoreen	*Lecanora epanora* Ach.: Epanorin.
	Acarospora chlorophana (Wahlbg.): Rhizocarpsäure.
	Candelaria concolor (Dicks.): Stictaurin.
	„ *vitellina* (Ehrh.) „
	„ *medians* (Nyl.) „
	Gyalolechia aurella (Hoffm.) „
Parmeliaceen	*Evernia vulpina* (L.): Vulpinsäure.
	Cetraria pinastri (Scop.) „ u. Pinastrinsäure.
	„ *tubulosa* (Schaer.) „ „ „
Stictaceen	*Sticta aurata* (Ach.) Stictaurin.
	„ *flavicans* Hook. „
	„ *glaucolurida* Nyl. „
	„ *orygmaea* Ach. „
	„ *impressa* (Mntgn.) „
	„ *Desfontainei* var. *munda* DC. „
	Stictina crocata (L.) „
	„ *gilva* Thunberg „

Pulvinsäurederivate kommen also sowohl seitens solcher Flechten zur Abscheidung, deren Thallus eine deutliche

Differenzierung in Rinde und Mark zeigt, als auch seitens lepröser Formen, denen eine solche Differenzierung fehlt (Leprarien). Bei letzteren treten sie aber im allgemeinen viel reicher auf.

Bei Flechten ersterer Art werden die in Rede stehenden Körper entweder an den Gewebselementen der Rinde abgeschieden (Vulpinsäure, Rhizocarpsäure, Stictaurin) oder sie kommen im Mark zur Ausscheidung (Stictaurin, Pinastrinsäure). Der mikrochemische Nachweis des Sitzes von Calycin und Stictaurin kann durch die beim Calycin erwähnte Calycin-Reaktion geführt werden.

Der Farbton, welchen die Pulvinsäure-Derivate den Flechten verleihen, ist stets ein gelbgrüner, schwefelgelber oder zitronen- bis dotter- resp. goldgelber, selbst dann, wenn die betreffende Substanz an sich mehr rote Färbung zeigt, wie es beim Calycin und Stictaurin der Fall ist. Letztere Stoffe erscheinen nämlich in feiner Verteilung stets gelb.

Soweit eine Prüfung der Pulvinsäure-Derivate überhaupt stattfand, haben sie sich für den tierischen Körper als giftig erwiesen. (Siehe den Abschnitt über die Flechtensäuren als Gift- und Heilstoffe.)

Vulpinsäure (Bebert 1843) $C_{19}H_{14}O_5$.

Lit.: Bebert I; Möller und Strecker I; Stein I; Bolley I; Spiegel I, II, III; Volhard I und II; Kobert I 158—165; Lilienthal I, 46; Zopf I, 120—122, III, 53—57, IV, 50, XVI, 56; Hesse I, 173, XI, 244, 316, 410, IV, 361, XI, 533, 540.

Synonyme: Chrysopikrin Stein I; Cetrapinsäure Hesse VI, 361.

Vorkommen: Coniocarpi:

Cyphelium chrysocephalum (Ach.) nach Zopf I, 121; bestätigt von Hesse XI, 533.

Calycium chlorinum Körber (Leprariaform = *Lepraria chlorina* Ach.) nach Zopf I, 120.

Calycium chlorinum Stenh. (Leprariaform = *Lepraria chlorina* Stenh.) nach Zopf I, 120 und XX, 41; von Hesse XI, 541 und XII, 341 bestätigt.

Parmeliales:

Evernia vulpina (L.) nach Bebert, Möller und Strecker, Spiegel I, Volhard I.

Cetraria tubulosa (Schaerer) = *C. juniperina* var. *tubulosa* Schaer. nach Zopf XVI, 57.

Cetraria pinastri (Scop.) nach Hesse IX, 316.

Wenn Hesse X, 410 auch für *Parmelia perlata* (L.) Vulpinsäuregehalt angibt, so beruht dies auf einer falschen Bestimmung der Flechte.

Die Angabe von Stein I und Bolley I, wonach *Xanthoria parietina* Vulpinsäure enthalte, ist bereits von Kobert I und Lilienthal I als irrtümlich erwiesen und Zopf I zeigte, daß es sich dabei um *Lepraria chlorina* Ach. handelte.

Darstellung: Möller und Strecker I, sowie Spiegel I gewannen die Vulpinsäure aus *Evernia vulpina*, indem sie die Flechte mit lauwarmer Kalkmilch auszogen und den erkalteten Auszug mit Salzsäure fällten. Die ausgeschiedene Säure wurde dann aus Alkohol umkristallisiert. Spiegel I empfiehlt, die Flechte mit Kalkmilch auszuziehen, das so erhaltene Kalksalz der Vulpinsäure durch Kochsalz abzuscheiden und aus heißem Wasser umzukristallisieren, worauf man die Vulpinsäure durch Salzsäure in Freiheit setzt.

Zopf I, III, V zog die von ihm untersuchten Flechten mit Chloroform aus, destillierte das Lösungsmittel bis auf einen sehr geringen Rest ab, ließ auskristallisieren, befreite die Kristallmasse durch Absaugen auf dem Nutschfilter von der dunklen Mutterlauge, wusch mit ein paar Tropfen Äther aus und kristallisierte wiederholt aus 95 proz. Alkohol um.

Wo, wie bei den obigen Lepraria-Arten, Calycin vorhanden ist, empfiehlt es sich, das zerriebene Kristallgemisch mit einer kalten verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron auszuziehen, wobei das Calycin zurückbleibt. Aus dem Filtrat fällt man die Vulpinsäure mit Salzsäure, wäscht und trocknet den Niederschlag und kristallisiert ihn aus Alkohol um.

Eigenschaften: Die Vulpinsäure erscheint in Masse von rein gelber (etwa zitronengelber) Farbe. Aus Äther oder Alkohol umkristallisiert stellt sie schmale Prismen, aus Benzol oder Chloroform, namentlich bei langsamem Auskristallisieren, kurze dicke Platten dar. Nach Muthmann I, 389 und H Kappen I, 159 gehören die Kristalle dem monoklinen System an.

Den Schmelzpunkt, den die früheren Beobachter nur ungenau angeben, hat zuerst Spiegel I genauer bestimmt und bei 148° liegend gefunden, Volkard I gibt 146—148°, Zopf I 147—149°, Hesse (IX, 244) 147° an.

Die Vulpinsäure ist in Wasser sogut wie unlöslich, in Alkohol sowie in Äther schwer, in Benzol etwas leichter, in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff reichlich löslich. Nach H. Salkowski III ist sie optisch inaktiv in der Chloroformlösung.

Zusammensetzung: Die Elementaranalyse führte Möller und Strecker zu der Formel $C_{19}H_{14}O_5$, welche von Spiegel I und Volhard II bestätigt wurde.

	Berechnet:	Gefunden (Spiegel):	
C	70,80	70,80	71,11
H	4,30	4,55	4,45

Spiegel I zeigte, daß die Vulpinsäure den Methylester der Pulvinsäure darstellt. Volhard, dem sogar die Synthese der Vulpinsäure gelang, hat dies bestätigt.

Die Konstitutionsformeln nach Spiegel und nach Volhard habe ich bereits auf Seite 73 angeführt.

Acetylverbindung.

Kocht man Vulpinsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler etwa 1 Stunde, so entsteht nach Spiegel I Acetyl-Vulpinsäure $C_{18}H_{10}O_5 \cdot C_2H_3O \cdot CH_3$. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung kristallisiert sie in farblosen seidenglänzenden Nadeln. Nach Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt sie bei 155 156°. In Soda ist sie unlöslich, durch Kochen mit Ammoniak wird sie zu Vulpinsäure verseift.

Spaltungsprodukte der Vulpinsäure.

1. Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$.

Wird Vulpinsäure mit Kalkmilch gekocht und die so erhaltene Lösung mit Salzsäure gefällt, so gewinnt man nach Spiegel I und Volhard II Pulvinsäure in Form von gelben Flocken, die beim Erwärmen ölig zusammenfließen und beim Kochen nach kurzer Zeit zu festen, kristallinischen orangegelben Bröckchen erstarren. Mit wenig Alkohol angerieben geht die Pulvinsäure leicht in Lösung, und nach einigen Augenblicken scheidet sie sich in Verbindung mit Alkohol als gelbes Kristallpulver wieder ab. Im Wasser ziemlich reichlich löslich, wird sie von heißem Alkohol in großer Menge aufgenommen und kristallisiert über Nacht zum weit aus größten Teil wieder aus in glänzenden durchsichtigen,

dem Platinchlorid ähnlichen Prismen, nur heller in der Farbe. Nach der Untersuchung von Luedecke bei Volhard II, 111 gehören die Kristalle dem rhombischen System an. Die Kristalle verwittern allmählich. Den Schmelzpunkt fand Spiegel bei 214—215, Volhard bei 215—216, Zopf bei 216—217° liegend. Die Kristalle enthalten nach Spiegel Kristallalkohol.

Von Salzen der Pulvinsäure hat Spiegel I die sehr leicht löslichen und schwer kristallisierbaren Alkalisalze, ferner Silber-, Baryt-, Kalk- und Kupfersalze dargestellt.

Das saure Silbersalz wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt, die gelbe Fällung abfiltriert und trocknet und beigemengte Pulvinsäure mit Äther entfernt. Derbe kleine gelbe Prismen von großer Beständigkeit.

Das neutrale Silbersalz wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung der Pulvinsäure mit einem Überschuß von Silbernitrat versezt und solange vorsichtig Ammoniak zufügt, bis die Farbe der ausgeschiedenen Flocken von gelb in gelblichweiß übergeht und das Salz sich in verfilzten langen Nadeln abgeschieden hat. Es wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen.

Das neutrale Baryumsalz entsteht in goldglänzenden hellgelben Blättchen von sehr geringer Löslichkeit beim Vermischen ammoniakalischer Lösungen von Pulvinsäure mit Chlorbaryum. Das neutrale Calciumsalz, in analoger Weise erhalten, bildet blaßgelbe Nadeln.

Spaltungsprodukte der Pulvinsäure. Beim Kochen der Pulvinsäure mit Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,05—1,10 erhielten Möller und Strecker I sowie Spiegel II Oxatolylsäure (Dibenzylglycolsäure) und Kohlensäure. Erstere wurde von konzentrierter Lauge weiter zersetzt in Toluol und Oxalsäure.

Nach Spiegel III spaltet Barytwasser die Pulvinsäure in Phenylessigsäure und Oxalsäure.

Reduktion der Pulvinsäure. Die Reduktion mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung unter Zusatz von Ätznatron, wie sie von Spiegel und von Volhard II, 115 vorgenommen wurde, ergab reichlich Dihydrocorniculärsäure $C_{17}H_{16}O_8$ vom Schmelzpunkt 134—135°. Man kann übrigens

nach Volhard diese Säure auch durch Reduktion des Pulvinsäureanhydrids mit Zinkstaub und Natronlauge oder durch Natriumamalgam und Kohlensäure gewinnen. In Flechten ist die Dihydrocornicularsäure bis jetzt nicht gefunden worden.

Spiegel hat noch eine Reihe von anderen Reduktionsprodukten der Pulvinsäure erhalten, nämlich: das Lacton der Carboxylcornicularsäure, Schmelzpunkt 215°, gelbe am Lichte heller werdende Nadeln: Cornicularlacton, Schmelzpunkt 141°, gelbe, am Lichte heller werdende Nadeln: Cornicularsäure, Schmelztemperatur 123°, aus Eisessig farblose glasglänzende Tafeln; Lacton der Dihydrocornicularsäure; Schmelzpunkt 116—117°, farblose Nadeln. Alle diese Verbindungen sind bis jetzt in Flechten ebenfalls noch nicht beobachtet.

2. **Pulvinsäureanhydrid** (Pulvinsäuredilacton) $C_{18}H_{10}O_4$.

Es wird nach Spiegel I erhalten, wenn man Vulpinsäure über 200° erhitzt. Die geschmolzene Masse fängt alsbald zu sieden an, und es entweicht Methylalkohol. Man setzt das Erhitzen fort, so lange eine herausgenommene Probe noch zu einer gelben Masse erstarrt. Sobald die Letztere braune Farbe anzunehmen beginnt, unterbricht man die Operation, da bei längerem Erhitzen leicht Zersetzung unter Schwarzfärbung auftritt, läßt erkalten, pulverisiert die geschmolzene Masse und zieht sie solange mit heißem Weingeist aus, als noch etwas mit brauner Farbe in Lösung geht. Der Rückstand besteht fast nur aus Pulvinsäureanhydrid, das man aus Benzol umkristallisiert und so in mikroskopisch kleinen, in Masse hellgelben Prismen erhält. Aus Chloroform gewinnt man kleine Platten, die nach H. Kappen I, 161 dem monoklinen System angehören.

In Alkohol ist es kaum, in heißem Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton besser, in Wasser, kohlensauren Alkalien sowie in kalter Kali- und Natronlauge unlöslich. Es schmilzt bei 220—221°.

In Flechten ist Pulvinsäureanhydrid bis jetzt nicht gefunden. Auch aus Pulvinsäure läßt sich nach Spiegel Pulvinsäureanhydrid erhalten und zwar beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid.

Wird zerriebenes Pulvinsäureanhydrid in alkoholische

Kalilauge eingetragen, so entsteht nach Spiegel I das Kalisalz des Äthylesters der Pulvinsäure. Aus der so erhaltenen Lösung erhält man den freien Äthylester $C_{20}H_{16}O_5$ durch starkes Verdünnen, Ansäuren und Abfiltrieren der ausgeschiedenen gelben Flocken. Aus Alkohol kristallisiert er in zitronengelben Täfelchen. Die kleinen Platten, die man aus Chloroform erhält, sind nach Kappen 1, 167 triklin. Der Schmelzpunkt liegt bei 127—128°.

In Flechten ist der Pulvinsäure-Äthylester im Gegensatz zu früheren Annahmen bis jetzt nicht nachgewiesen.

Wird Pulvinsäure-Äthylester mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler etwa $^3/_4$ Stunden gekocht, so entsteht die Acetylverbindung derselben. Durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt stellt sie eine weiße seidenglänzende Masse feiner langer Prismen resp. Nadeln dar, die bei 143—144° schmelzen.

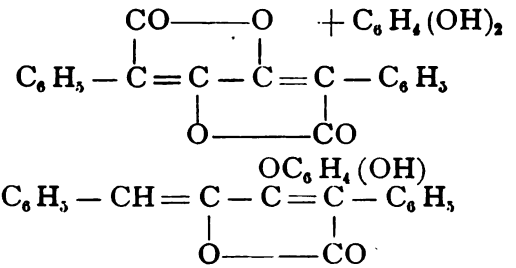
Wird geriebenes Pulvinsäureanhydrid in eine Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol eingetragen, so entsteht nach Spiegel I das Kalisalz der Methyl-Pulvinsäure (= Vulpinsäure), die man durch Salzsäurezusatz ausfällt.

Durch Eintragen von Pulvinsäureanhydrid in eine Lösung von Kalihydrat in n-Propylalkohol und Ausfällen der Lösung mit Salzsäure erhielt R. Schenck I den n-Propylester der Pulvinsäure, der in gelben bei 134° schmelzenden Nadeln kristallisiert und die Löslichkeit der Vulpinsäure zeigt.

Durch Spiegel I und besonders durch R. Schenck I sind ferner eine Reihe neutraler Ester der Pulvinsäure bekannt geworden, von denen aber bis jetzt noch kein einziger in Flechten aufgefunden wurde. Sie sind sämtlich, im Gegensatz zu den sauren Estern, farblos und bilden unterscheidende Piperidinverbindungen:

1. Dimethylester der Pulvinsäure (vulpinsaures Methyl) kristallisiert in kleinen Nadeln, die nach Spiegel bei 138—139°, nach Schenck (genauer) bei 141° schmelzen.
2. Vulpinsäureäthylester (methylpulvinsaures Äthyl) kristallisiert aus Alkohol in dünnen rhombischen Blättchen, aus Äther oder Essigäther in derberen, rhombischen Kriställchen. Schmelzpunkt 138—139°.
3. Äthylpulvinsäuremethylester kristallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Eisessig in derben großen Prismen. Schmelzpunkt 150—151°.
4. Vulpinsäurepropylester (methylpulvinsaures n-Propyl) in Alkohol viel leichter löslich als die übrigen neutralen Ester, in kleinen Blättchen kristallisierend. Schmelzpunkt 95—96°.
5. n-Propylpulvinsäuremethylester kristallisiert in schönen Nadeln. Schmelzpunkt 121—122°.

Läßt man Resorcin auf Pulvinsäureanhydrid bei 220° einwirken, so entsteht eine Verbindung, welche feine, fast farblose (mit einem Stich ins Gelbliche versehene) seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 207—209° bildet[1]) und nach $C_{24}H_{16}O_4$ zusammengesetzt ist:



Reduktion der Vulpinsäure mit Zinkstaub.

Wird Vulpinsäure mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung reduziert, so entsteht nach Spiegel III der Methylester der Hydrocorniculars äure, der in farblosen klinorhombischen Prismen kristallisiert und bei 67—68° schmilzt.

Sitz: Zur Abscheidung kommt die Vulpinsäure an den oberflächlichsten Teilen der betreffenden Flechten; wo eine deutlich differenzierte Rinde vorhanden ist, in resp. auch auf dieser.

Gehalt: *Evernia vulpina* (nordische Exemplare) nach Möller und Strecker bis zu 12%, nach Spiegel 4%, Exemplare von Pontresina nur $1^1/_2$%.

Lepraria chlorina Ach. von Sandstein der sächsischen Schweiz nach Zopf I, 122 über 8%, von Sandstein des Schwarzwaldes $3^1/_8$%, von Sandstein des Regensteins am Harz $2^1/_2$%.

Lepraria chlorina Stenh. von Porphyr in Tirol (Schalterer Tal) 10%, von Gneiß am Arlberg $3^1/_2$%.

Wirkung auf den Tierkörper: Man sehe hierüber den Abschnitt: Die Flechtensäuren als Gift- und Heilstoffe.

Calycin (Hesse 1880).

Lit.: O. Hesse III; XI, 534—540. 541; XII, 335. 336. 341; XVI, 55. 66. Zopf I, 125—129; IV, 57—65; V, 50; VI, 495; X, 286. 290. 292; XX, 42 und 46.

[1]) Diese Reaktion wurde von Herrn Dr. Henke auf meine Veranlassung zur Prüfung der Frage ausgeführt, ob etwa dabei Rhizocarpsäure entstehen könnte.

Vorkommen: Zuerst von Hesse III isoliert aus einer irrtümlich als *Calycium chrysocephalum* (Ach.) bestimmten Flechte, die nach Zopf I, 128; IV, 62, der eine Probe des Hesse'schen Flechtenmaterials nachuntersuchte, nichts anderes als *Lepraria candelaris* Schaerer war, und nach der Auffassung der Lichenologen den staubigen Zustand von *Calycium trichiale* Schaer. darstellt. Hesse nahm (XI, 534) infolgedessen seine Angabe zurück.

Zopf I, 125—129 gewann das Calycin auch aus *Lepraria chlorina* Ach. (*Calycium chlorinum* Körber), *Lepraria chlorina* Stenham. (*Calycium Stenhammari*) (s. auch Zopf XX, 41), *Lepraria flava* (Schreb.) Ach *f. quercina* (Zopf XX, 45). In den ersteren beiden fand später Hesse ebenfalls Calycin.

Wie Zopf X, 290. 292 zeigte, war das aus *Candelaria vitellina* (Erh.) *C. concolor* (Dicks.), *Gyalolechia aurella* (Hoffm.) und *G. reflexa* Nyl. von ihm dargestellte Calycin ein bloßes Spaltungsprodukt des in diesen Flechten enthaltenen Stictaurins, kommt also in diesen Flechten im freien Zustande nicht vor. Die gegenteilige Angabe Hesses ist daher falsch, auch die von ihm XII, 341 gemachte, auf das obskure *Calycium flavum* bezügliche wertlos, da mehrere Flechten dabei konfundiert werden.

Mit Sicherheit nachgewiesen ist daher das Calycin nur in:

Lepraria candelaris Schaer.
„ *chlorina* Ach.
„ *chlorina* Stenh.
„ *flava* (Schreb) *f. quercina* Zopf.

Gewinnung: Aus *Lepraria candelaris* gewinnt man das Calycin am besten durch Ausziehen mit Benzol oder Chloroform und Ausfällen der auf ein geringes Volum gebrachten Lösung mit der zweifachen Menge von Petroläther oder Ligroin. Zur Reinigung kristallisiert man aus Eisessig um.

Eigenschaften: Aus Alkohol erhalten, stellt es feine Nadeln, aus Benzol, Chloroform oder Eisessig schmale Prismen von ziegel- bis chromroter Farbe dar, die nach Kappen I 163 dem rhombischen System angehören. Die aus Chloroform erhaltene Kristallmasse sieht tiefer rot aus. In fein gepulvertem Zustande und feiner Verteilung erscheint der Körper intensiv goldgelb.

Das Calycin schmilzt nach Hesse bei etwa 242°. Bei

höherer Temperatur sublimiert es unverändert in Form von roten feinen Prismen. Nach H. Salkowski I ist es in der Chloroformlösung optisch inaktiv. In Alkohol, Äther, Petroläther, Ligroïn, Eisessig, Essigsäureanhydrid ist es in der Kälte sehr schwer, in der Wärme etwas besser löslich. Kaltes Chloroform oder Benzol lösen mäßig gut, erwärmtes dagegen ziemlich reichlich. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und wird von Eisenchloridspuren nicht gefärbt. In Natriumbikarbonat ist der Körper unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Nach Hesse ist das Calycin nach $C_{18}H_{12}O_5$ zusammengesetzt:

	Berechnet:	Gefunden:	
C	70,12	70,05	70,06 %
H	3,89	4,08	3,91 %

Spaltungsprodukte.

1. Wird Calycin mit gesättigter Kalilauge erhitzt, so entsteht neben einer Spur von Öl, welches Toluol zu sein scheint, nach Hesse III, 1817 Alpha-Toluylsäure (Phenylessigsäure) und Oxalsäure gemäß der Gleichung

$$C_{18}H_{12}O_5 + 3H_2O = 2C_8H_8O_2 + C_2H_2O_4.$$

Wird Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,15 genommen, so entsteht nach Hesse XI, 538 eine Säure vom Schmelzpunkt 170°, welche aus Äther in farblosen Blättchen kristallisiert, in der alkoholischen Lösung sauer reagiert und mit Eisenchlorid keine Färbung gibt. Die Kristalle lösen sich leicht in Ammoniak, dieses neutralisierend.

Beim Erhitzen von 1 g Calycin mit 12 g 40proz. Kalilauge eine Stunde lang auf 100°, dann noch eine Stunde auf 150°, hat Hesse XI 538 wiederum Alpha-Toluylsäure, Oxalsäure und ein Öl mit Toluol-artigem Geruche erhalten.

Schmilzt man Calycin mit Kalihydrat, so destilliert nach Hesse XI, 539 Toluol über, während in der Schmelze Oxalsäure nachzuweisen ist.

2. Wird Calycin mit 4 Teilen in Wasser gelöstem Barythydrat im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so wird es nach Hesse XI, 539 in eine mit Salzsäure ausfällbare amorphe Substanz umgewandelt, die sich in Äther mit gelber Farbe löst. Oxalsäure entsteht bei dieser Reaktion nicht.

3. Durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 wird das Calycin nach Hesse XI, 540 total zersetzt. Jodalkyl wird dabei nicht gebildet, ein Zeichen, daß das Calycin keine Alkyloxylgruppe enthält.

Sonstige Umwandlungsprodukte.

1. Calycinsäure: Beim Lösen in kalter Kali- oder Natronlauge geht das Calycin in Calycinsäure über, die mit dem Kalium oder Natrium sofort ein intensiv rotes (blutrotes, ziegelrotes oder purpurnes) in Lösung bleibendes Salz bildet.

Das Kaliumsalz der Calycinsäure $C_{18}H_{11}O_5K$ wird nach Hesse XI, 536 in purpurnen Nädelchen erhalten, wenn man zu einer heißen Lösung von Calycin in absolutem Alkohol 1 Mol. KHO in mäßig starkem Alkohol gibt und die Lösung erkalten läßt. Man kann es aus Alkohol umkristallisieren. Die Lösung in kaltem Wasser ist rot, wird aber beim Kochen bald gelb und läßt jetzt Calycin fallen. Die alkoholische Lösung ist ebenfalls rot und gibt mit salpetersaurem Silber einen dunkeln amorphen, bald zersetzlichen Niederschlag. Mit Barytwasser erhält man ein ähnlich gefärbtes Salz (Zopf I und IV).

Wird die wässrige Lösung der calycinsauren Salze mit Salzsäure übersättigt, so fällt nicht Calycinsäure, sondern Calycin aus.

Nach Zopf kann man auch an kleinsten Teilen calycinhaltiger Flechtenorgane das Calycin nachweisen, wenn man sie in einen kleinen Tropfen von Chloroform legt (das Calycin leicht löst) und nun Kalilauge, Natronlauge oder Barytwasser zusetzt. Es entsteht dann das intensiv rote betreffende calycinsaure Salz.

2. Acetylprodukt: Wird Calycin im geschlossenen Rohr mit Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang erhitzt, so entsteht nach Hesse XI, 539 Acetylcalycin $C_{18}H_{11}(C_2H_3O)O_5$. Es läßt sich nach Hesse auch schon erhalten, wenn man das Calycin 6 Stunden am Rückflußkühler mit Essigsäureanhydrid kocht. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol.

Das Acetylcalycin bildet goldgelbe Nadeln, welche sich, namentlich in der Wärme, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Eisessig und Essigsäureanhydrid

lösen und bei 178° schmelzen. Beim Schütteln der ätherischen oder chloroformischen Lösung mit Kalilauge wird das Acetylcalycin nicht von letzterer aufgenommen.

Da das Calycin in Natriumbikarbonat unlöslich ist, so stellt es keine Säure dar. Nach Hesse ist es als ein Anhydrid aufzufassen. Die Fähigkeit, ein Acetylprodukt zu geben $C_{18}H_{11}(C_2H_3O)O_5$, weist auf die Gegenwart einer Hydroxylgruppe hin. Eine Äthoxylgruppe fehlt.

Gewinnung aus Stictaurin: Wie Zopf X, 286 zeigte, läßt sich Calycin aus dem Stictaurin erhalten, wenn man letzteres entweder mit salzsaurem Alkohol kocht, oder wenn man eine Benzol-Ligroinlösung des Stictaurins mit verdünnter Kalilauge schüttelt. In beiden Fällen wird das Stictaurin gespalten in Calycin und Pulvinsäureanhydrid. (Man sehe das Nähere bei Stictaurin.)

Gehalt: *Lepraria candelaris* Schaer. gab Zopf bei Erschöpfung mit Benzol im Soxhletapparate 5 % Calycin.

Stictaurin Zopf (1892).

Ableitung des Namens: Von *Sticta aurata* Ach., in welcher Zopf den Körper zuerst auffand.

Synonym: Dipulvinsäure Hesse 1898.

Lit.: Zopf V, 46; X, 283—289. 290. 291. 292; XX, 68. Hesse VII, 1984; XVI, 54. 55; IX, 440; XIII, 334. Kappen I, 164.

Vorkommen:

Stictaceen:
- In *Sticta aurata* Ach. Zopf V, 46; X, 282; XIV, 123.
- „ „ *flavicans* Hook. Zopf XIV, 126.
- „ „ *orygmaea* Ach. „ XIV, 126.
- „ „ *impressa* (Mntn.) „ XIV, 128.
- „ „ *Desfontainei* var. *munda* DC. Hesse XII, 338.
- „ „ *glaucolurida* Nyl. Nach noch unveröffentl. Untersuchungen Zopfs.
- „ *Stictina crocata* (L.) Zopf XIV, 128.
- „ „ *gilva* Thunberg „ XX, 68.

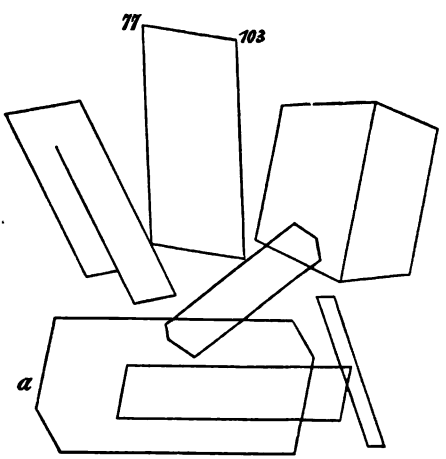
Lecanoreen:
- In *Candelaria concolor* (Dicks.) Zopf X, 291.
- „ „ *vitellina* (Ehrh.) „ X, 289.
- „ „ *medians* (Nyl.) Hesse XVI, 54.
- „ *Gyalolechia aurella* (Hofm.) Zopf, X, 292.

Darstellung: Man erschöpft die zerschnittenen Flechten mit kochendem Äther, destilliert das Lösungsmittel zum größten Teile ab, läßt auskristallisieren und reinigt die abgetrennte Kristallmasse durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther. Alkohol ist bei der Darstellung durchaus zu vermeiden, andernfalls tritt alsbald Zersetzung des Stictaurins ein.

Eigenschaften: Durch langsames Auskristallisieren aus Äther erhaltene Kristalle stellen breite, dünne bis zu 2 mm lange Täfelchen von goldähnlichem Metallglanz und orangeroter bis hell-rotbrauner Farbe dar.

Die breiten Flächen sind von rhombischer Gestalt. Der spitze Winkel betrug etwa 76°, der stumpfe etwa 104°. Durch gleichsinnige Abstutzung der spitzen Winkel des Rhombus entstehen sechsseitige Flächen (Fig. 20 bei *a*).

Fig. 20.



Aus Äther erhaltene Täfelchen des Stictaurins, 25fach. Nach Zopf.

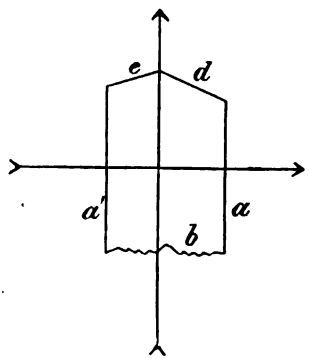
Aus der heiß gesättigten ätherischen Lösung fallen bei schnellem Erkalten feine Nädelchen aus, die unter dem Mikroskop als schmale rhombische Prismen resp. Täfelchen erscheinen.

Die aus der ursprünglichen Mutterlauge zuerst ausfallenden Kristalle pflegen besonders schön ausgebildet zu sein.

Nach O. Lüdecke (bei Zopf X, 284) „stellen sie kleine, bräunlichgelbe, nach einer Fläche *b* (in der Ebene der Zeichnung Fig. 21) tafelige Kristalle dar, welche wahrscheinlich dem monoklinen System angehören; die seitlichen Flächen sind sehr schmal. Ist *b* das Klinopinakoid, so wäre *a* das Orthopinakoid, *d* ein negatives Orthohemidoma und *e* ein positives. Mittels des drehbaren Objekttisches wurde der Winkel von $a:d = 101°30'$ und der von $a':e$ zu $104°40'$ gefunden. Die Auslöschungen zwischen gekreuzten Nikols waren in der Fläche *b* parallel und senkrecht zu *a*. Pleochroismus zeigten die recht lebhaft glänzenden Blättchen;

der parallel a schwingende Strahl war braungelb, der senkrecht zu *a* in *b* schwingende Strahl hellgelb. Die Ebene der optischen Axen ist wahrscheinlich senkrecht zu *b*, seitlich trat eine optische Axe aus. Der mittlere Brechungsexponent war kleiner als der des Kanadabalsams (1,54). Eine Spaltbarkeit geht parallel *a*, eine zweite ziemlich senkrecht zu ihr".

Fig. 21.



Tafelförmiger Stictaurinkristall aus Äther. Die Pfeile bezeichnen die Auslöschungsrichtungen. Nach Zopf.

Kappen I, 164 fand die Kristalle ebenfalls monoklin.

Bei 211—212° schmilzt das Stictaurin zu einer tief rotbraunen Flüssigkeit und kristallisiert nach dem Abkühlen alsbald wieder aus.

Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen leicht, absoluter Alkohol, Äther und Eisessig schwer. Unlöslich ist der Körper in Wasser und in konzentrierten Mineralsäuren, sowie in allen kalten Alkalien. Kochende Atzalkalien lösen zwar, aber unter Zersetzung.

Die optische Untersuchung der Chloroformlösung durch H. Salkowski III, 392 ergab, daß das Stictaurin aus *Sticta aurata* linksdrehend ist: $[\alpha]_D 17^0 \doteq -9{,}9°$.

Spaltungsprodukte.

1. Schüttelt man eine Lösung des Stictaurins in gleichen Teilen von Ligroin und Benzol wiederholt mit sehr verdünnter Kalilauge im Scheidetrichter, so tritt nach Zopf X, 287 eine Spaltung in Pulvinsäuredilacton (Pulvinsäureanhydrid) und Calycin ein. Letzteres geht in die Kalilauge hinein und wird aus der abgetrennten Lauge durch Ausschütteln mit Benzol und Abdunsten desselben als rote Kristallmasse gewonnen.

Im Ligroin-Benzolgemisch aber ist Pulvinsäuredilacton enthalten, welches beim Einengen der Lösung als schwefelgelbe Kristallmasse erhalten wird.

2. Wird Stictaurin mit absolutem, mit wenig Salzsäure versetzten Äthylalkohol am Rückflußkühler gekocht (etwa 0,2 g mit 15 ccm Alkohol einige Stunden lang), so erhält man nach Zopf X, 286 Calycin und Äthylpulvinsäure.

3. Läßt man statt Äthylalkohol Methylalkohol in ähnlicher Weise auf Stictaurin einwirken, so entsteht nach Zopf Calycin und Methylpulvinsäure (Vulpinsäure).

Aus diesen Spaltungsergebnissen geht unzweifelhaft hervor, daß das Stictaurin ein Pulvinsäurederivat darstellt und daß es zu dem Pulvinsäuredilacton und Calycin in verwandtschaftlicher Beziehung steht.

Dies lehren auch die von D. Vorländer ausgeführten, bei Zopf X, 288 mitgeteilten Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen:

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für:		Gefunden:	
	Pulvinsäuredilacton	Calycin	I	II
	$C_{18}H_{10}O_4$	$C_{15}H_{12}O_5$		
C	74,49	70,13	72,44	72,81
H	3,45	3,89	3,80	3,66

Molekulargewicht in Naphthalinlösung:

Berechnet für:			Gefunden:
$C_{18}H_{10}O_4$	$C_{18}H_{12}O_5$	$C_{36}H_{22}O_9$	
290	308	598	319

„Die Analysen zeigen, sagt Vorländer, daß die Zusammensetzung der Substanz zwischen derjenigen des Pulvinsäuredilactons und derjenigen des Calycins liegt. Der einfachste Ausdruck könnte demnach $C_{36}H_{22}O_9$ sein. Die Molekulargewichtsbestimmung führt jedoch mit Sicherheit nicht zu dieser Formel (Molekulargewicht 598), sondern zu einer Zahl, welche den Molekulargewichten von Pulvinsäuredilacton und Calycin nahe kommt. Man muß daher annehmen, daß die Substanz eine Kristallstrukturverbindung von Pulvinsäuredilacton und Calycin ist."

Hierfür spricht auch der Schmelzpunkt des Stictaurins: (212°), welcher niedriger ist, als der der Komponenten.

Pulvinsäuredilacton:		Calycin:
Smp.	221°	Smp. 240

Verbindung beider 212°

Auch O. Hesse IX, 440 nahm eine Spaltung des Stictaurins mit Äthylalkohol und Methylalkohol vor, erhielt aber dabei angeblich bloß Äthylpulvinsäure resp. Methylpulvinsäure, dagegen nichts von Calycin, und kam infolgedessen zu der verkehrten Ansicht, daß das Stictaurin als

Dipulvinsäure aufzufassen sei. Nach der Veröffentlichung von Zopfs Resultaten widerrief aber Hesse XIII, 334 alle diese Angaben und ließ die Bezeichnung Dipulvinsäure fallen.

Hesse XIII, 334 faßte das Stictaurin schließlich nicht als eine „Verbindung" auf, sondern als ein „Gemisch" von Pulvinsäureanhydrid und Calycin. Er konnte aber, indem er 1 Molekül Calycin und 2 Molekül Pulvinsäureanhydrid zusammen in heißem Eisessig löste, Stictaurin vom Schmelzpunkt 211—212° resp. 212—213° erhalten.

Gehalt: Aus einer Probe der *Sticta aurata* Ach. aus der Bretagne erhielt Zopf $5^1/_2$%, aus einer aus Transvaal 6% Stictaurin, aus *St. impressa* (Mntgn.) sogar 8,8%.

Sitz: Bei *Sticta aurata* wird das Stictaurin im Mark und an den Soredienrändern gebildet, welche Teile infolgedessen eine dottergelbe Farbe zeigen; *Candelaria concolor* (Dicks.), *C. vitellina* (Ehrh.), *C. medians* (Nyl.) und *Gyalolechia aurella* (Hoffm.) dagegen scheiden den Stoff in der Rinde des Thallus und der Früchte ab und nehmen dadurch ebenfalls zitronengelbe oder dottergelbe Farbe an.

Rhizocarpsäure (Zopf 1895).

Lit.: Zopf I, 114—118; V, 49—53; VII, 236. 238; XV, 44; XX, 35—38 u. 69—70; XXI, O. Hesse VI, 362; IX, 446; XI, 511. 527.

Syn.: Usninsäure Knop I, 144.

Vorkommen: Die Rhizocarpsäure ist zwar aus *Rhizocarpon geographicum* (L.) zuerst von Knop erhalten, aber fälschlich für Usninsäure angesprochen worden. Zopf hat sie in den Vertretern verschiedener Familien nachgewiesen:

Calyciaceen:
- *Calycium hyperellum* (Ach.) Zopf XX, 69
- *Acolium tigillare* (Ach.) „ VII, 274.

Lecideen:
- *Rhizocarpon geographicum* (L.) Knop I, 144.
- „ „ var. *lecanorinum* Flörke. Zopf I, 114, Hesse XI, 510.
- „ „ var. *contiguum* Hesse XI, 527.
- „ „ var. *geronticum* Ach. Hesse XI, 510.
- *Rhizocarpon viridiatrum* (Flke.) Zopf XIII, 334.
- *Catocarpus oreites* (Wainio) Zopf VII, 274 u. XX, 53.
- *Biatora lucida* Ach. Zopf I, 117; XXI, 286.
- *Raphiospora flavovirescens* Borr. Zopf I, 117.

Lecanoreen: *Pleopsidium chlorophanum* (Wahlbg.) Zopf I, 117.[1])

Darstellung: Aus den von ihm untersuchten Flechten gewann Zopf I, 114—118 die Säure, indem er die gepulverten Thalli wiederholt mit heißem Äther auszog, das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest abdestillierte und nun auskristallisieren ließ. Die erhaltene gelbe Kristallmasse wird durch Absaugen an der Wasserluftpumpe von der dunkelgrünen Mutterlauge befreit, sowie mit kleinen Mengen von kaltem Äther ausgewaschen, worauf man sie schließlich wiederholt aus kochendem Alkohol umkristallisiert. Beimengungen anderer Flechtensäuren bleiben dabei in den Mutterlaugen.

Hesse XI, 512, und Zopf XX, 36 verfuhren in der Weise, daß sie *Rhizocarpon geographicum* mit heißem Äther auszogen, die erkaltete Lösung zur Entfernung von Parellsäure und Rhizocarpinsäure mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbikarbonat wuschen und nun den Äther abdestillierten. Die Reinigung des Rückstandes geschah seitens Zopfs durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Alkohol.

Eigenschaften: Die Rhizocarpsäure kristallisiert aus Alkohol in feinen zitronengelben, glasglänzenden Prismen. Bei sehr langsamem Auskristallisieren aus Äther erhielt Zopf bis über 2 cm lange und 1—2 mm dicke Formen. Lüdecke, der aus Alkohol erhaltene Kristalle untersuchte (s. Zopf I, 117), vermutete, daß sie die rhombische Kombination eines Prismas mit einem Pinakoid aus der Zone des ersteren und einer Pyramide zeigen.

Kappen I, 168 dagegen hat sicher nachgewiesen, daß die aus Benzol erhaltenen Kristalle dem monoklinen System angehören und dabei hemimorph sind. Er bildet einen hemimorphen Kristall ab.

Dem hemimorphen Charakter der Kristalle entsprechend erwies sich die Rhizocarpsäure durch die Untersuchungen H. Salkowskis II, 110 in der Chloroformlösung als optisch aktiv, und zwar als ziemlich stark rechtsdrehend $[\alpha]_D 20^0 = +108^0$ (in Betracht kam die Säure aus *Rhizocarpon geographi-*

---

[1]) Die Angabe Hesses, daß auch in *Physcia medians* Nyl. Rhizocarpsäure enthalten sei (Hesse IX, 446), ist zweifellos falsch und vom Autor selbst später XVI, 53 mit Stillschweigen übergangen worden.

cum (L.), *Rh. viridiatrum* Flk., *Catocarpus oreites* (Wainio), *Acolium tigillare* (Ach.).

In kaltem Alkohol ist die Säure sehr schwer, in kaltem Äther und Eisessig etwas besser, in kaltem Benzol, kochendem Äther und heißem Alkohol sehr leicht, am reichlichsten in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, starke Salpetersäure schwer mit derselben Farbe. Von Ätzalkalien wie kohlensauren Alkalien wird die Säure mit gelber bis gelbgrüner Farbe gelöst, von letzteren schwer. Verdünntes wässriges Natriumbikarbonat löst sehr schwer mit sehr schwach gelblicher Farbe. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchloridspuren keine Färbung.

Den Schmelzpunkt fand Zopf bei 177—179° liegend, Hesse gibt 177—178° an. Die aus Alkohol erhaltenen Kristalle sind nach Hesse wasserfrei.

Zusammensetzung: Die Analyse eines von Zopf I, 116 dargestellten Präparates ergab:

Berechnet für $(C_{13} H_{10} O_3)n$		Gefunden:
C	72,88	72,59
H	4,68	4,99

Die Analysen von O. Hesse XI, 512 dagegen ergaben:

Berechnet für $C_{28} H_{22} O_7$		Gefunden:		
C	71,43	71,42	71,43	71,87
H	4,76	4,70	4,77	4,73

Zopf XX, 37 wies nun aber nach, daß Hesse mit einem ungenügend gereinigten Präparat arbeitete und aus diesem Grunde zu niedere C-Werte erhielt. Gleichzeitig gab er XX, 37 neue Analysen mit folgenden Werten:

Berechnet für $C_{26} H_{20} O_6$		Gefunden:		
C	72,88	72,45	72,49	72,59
H	4,68	5,06	4,92	4,99

Das Molekulargewicht dieser Formel beträgt 428. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode ergab hierzu gut passende Werte:

	Substanz:	Benzol:	t°	M
I	0,4623 g	17,5103 g	0,335 g	402
II	0,3791 g	17,5278 g	0,261 g	423

Die Hesse'sche Formel $C_{28} H_{22} O_7$ ist daher unhaltbar.

Salze.

Das Kaliumsalz wird nach Hesse XI, 513 erhalten durch Ausschütteln der ätherischen Lösung der Rhizocarpsäure mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Kaliumkarbonat. Hierbei scheidet sich das Salz in gelben Nädelchen ab, welche durch Abspülen mit kleinen Mengen Wassers gereinigt werden. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser und diese Lösung reagiert neutral.

Das Natriumsalz kann nach Zopf in analoger Weise erhalten werden mit Sodalösung.

Die Angabe Hesses VI, 363, daß die Rhizocarpsäure bei Behandlung mit kalter wässriger Sodalösung in Rhizocarpinsäure übergehe, die durch Ausfällen der Lösung mit Salzsäure erhalten werde und bei 170° schmelze, ist daher ohne Zweifel unrichtig. Offenbar hat Hesse bei genanntem Verfahren unveränderte Rhizocarpsäure wiedererhalten. In seiner Hauptmitteilung über Rhizocarpsäure XI, 511—516 ignoriert er daher jene Angabe gänzlich und beschreibt unter Rhizocarpinsäure einen bei 156° schmelzenden, ganz anderen Körper.

Ester.

Den Äthylester erhielt Hesse XI, 514 durch 6stündiges Kochen von 1 g der Rhizocarpsäure mit 25 ccm absolutem Alkohol (dem 3 Tropfen rauchender Salzsäure zugefügt waren) am Rückflußkühler. Gelbe lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 159°, leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, nicht in Sodalösung. Geht beim Erwärmen mit letzterer in Rhizocarpsäure und schließlich in Norrhizocarpsäure über.

Spaltungsprodukte.

1. Wird Rhizocarpsäure mit kleinen Mengen von Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht, so entsteht nach Zopf I, 116 Äthylpulvinsäure, welche durch Überführung in die (S. 78 erwähnte) charakteristische Acetyl-Äthylpulvinsäure identifiziert wurde.

2. Wie Henke (bei Zopf I, 116) für ein von Zopf dargestelltes Rhizocarpsäurepräparat fand, kann die Säure durch Kochen mit größeren Mengen von Essigsäureanhydrid übergeführt werden in Pulvinsäureanhydrid und einen farblosen, bei 88° schmelzenden Körper, was von Zopf I, 116 bestätigt wurde. Hesse XI, 115 erhielt bei $1^1/_2$stündigem Kochen

von 6 g Rhizocarpsäure mit 15 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler ausschließlich Pulvinsäureanhydrid.

3. Wird 1 Teil Rhizocarpsäure mit 4 Teilen Barythydrat und 50 Teilen Wasser 10 Minuten gekocht, so entsteht nach Hesse XI, 516 Äthylpulvinsäure und ein gelber amorpher Körper, und es bleibt ein Teil der Rhizocarpsäure unzersetzt.

4. Mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel behandelt, gibt Rhizocarpsäure nach Hesse XI, 512 eine Äthylgruppe ab.

5. Als Hesse XI, 513 die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit etwas kohlensaurem Kalium versetzte und dann kochte, erhielt er eine als Norrhizocarpsäure bezeichnete Verbindung. Sie fiel aus der Reaktionsflüssigkeit auf Salzsäurezusatz aus, wurde durch Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren als ölartige Masse erhalten und kristallisierte daraus in rosettenartig angeordneten gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 92°. Sie löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, verdünntem Natrium- und Kaliumbikarbonat, rötet in alkoholischer Lösung Lakmuspapier und gibt mit Eisenchloridspuren keine Färbung. Beim Kochen der Norrhizocarpsäure mit Essigsäureanhydrid erhielt Hesse XI, 516 Pulvinsäureanhydrid.

Für die spätere Ermittelung der Konstitution der Rhizocarpsäure sind bereits folgende Tatsachen von Wert: 1. Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms, aus der Hemiëdrie der Kristalle zu schließen. 2. Vorhandensein einer Äthoxylgruppe. 3. Daß Pulvinsäureanhydrid und Äthylpulvinsäure als Spaltungsprodukte nachgewiesen wurden.

Sitz: Die Rhizocarpsäure wird von den oben genannten Flechten, soweit sie eine Differenzierung in Rinde und Mark zeigen, stets von der Rinde, niemals im Mark abgeschieden und verleiht den betreffenden Arten eine mehr oder minder lebhaft schwefelgelbe, zitronengelbe oder gelbgrüne Färbung.

Gehalt: Aus *Pleopsidium chlorophanum* erhielt Zopf etwas über $2\frac{1}{2}$ %, aus *Rhizocarpon geographicum* 1 %, aus *Raphiospora flavovirescens* über 2 %.

Pinastrinsäure (Zopf 1892).

Syn.: Chrysocetrarsäure Hesse I (1894).

Lit.: Zopf I, 108—111; IV, 68—72; V, 41—44; XVI, 58; XX, 46. O. Hesse I. VI, 361; IX, 308; XII, 343.

Name: Bezieht sich auf *Cetraria pinastri* (Scop.), in der Zopf die Säure entdeckte.

Vorkommen:

Lepraria flava (Schreber) *f. quercina* Zopf XX,46
„ „ „ von Fichten „ I, 111
Cetraria pinastri (Scop.) Zopf X, 107.
„ *tubulosa* (Schreb.) „ XVI, 58.

Gewinnung: Aus *C. tubulosa* gewann Zopf XVI, 56 die Säure, indem er 45 g zerschnittener Thalli dreimal mit je $^3/_4$ Liter Äther auskochte, die vereinigten Auszüge bis auf 200 ccm abdestillierte und diesen Rest im geschlossenen Kolben 1 Tag stehen ließ. Die ausgefallene, vollkommen einheitliche orangerote Kristallmasse wurde durch Umkristallisieren aus möglichst kleiner Menge heißen Äthers gereinigt.

Eigenschaften: Aus Äther wie aus Alkohol kristallisiert die Säure in Prismen und schmalen Platten, die in Masse goldgelb bis orangerot aussehen. Aus Chloroform erhaltene Kristalle hat H. Kappen I, 157 dem rhombischen System zugehörig erkannt. Sie zeigten starken Pleochroismus von Rotbraun zu Gelb.

Nach H. Salkowski II ist die Pinastrinsäure in der Chloroformlösung optisch inaktiv. Die Säure schmilzt nach Zopf I, 109 bei 200–203°, nach Hesse bei 196–198°. In Alkohol wie in Äther ist sie bei gewöhnlicher Temperatur schwer, in der Wärme leichter, in kaltem Chloroform und Benzol leicht löslich. Ätzalkalien wie kohlensaure Alkalien und selbst Natriumbikarbonat lösen mit gelber Farbe, desgleichen konzentrierte Schwefelsäure.

Zusammensetzung: Die Analyse eines aus *Cetraria pinastri* dargestellten Präparates ergab nach Zopf I, 109 folgende Werte:

Berechnet für $(C_{10}H_8O_3)_2$		für $C_{17}H_{14}O_5$	Gefunden	
C	68,21	68,45	68,22	68,17
H	4,52	4,69	4,57	4,46

Hesse VI, 361 und XI, 309 gibt folgende Werte:

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_6$		Gefunden:			
C	67,45	67,21	67,53	67,53	67,10
H	4,14	4,35	4,48	4,18	4,17
OCH_3	9,17	—	—	11,93	—

Salze.

Nach Hesse XI, 310 ist die Pinastrinsäure einbasisch. Ihre Metallsalze werden erhalten, wenn man auf die Lösung des Kaliumsalzes die Lösung eines Salzes der betreffenden Metalle einwirken läßt.

Das Kaliumsalz $C_{19}H_{13}O_6K$ entsteht, wenn man die Pinastrinsäure in verdünntem Kaliumkarbonat löst und in der Wärme etwas von gesättigtem wässrigem Kaliumkarbonat zufügt. Hiernach scheidet sich das Kaliumsalz in gelben Würfelchen ab, die durch Abspülen mit wenig Wasser gereinigt werden. Das Kaliumsalz löst sich leicht in heißem Alkohol und kristallisiert daraus in derben quadratischen Tafeln. Es enthält kein Kristallwasser. Wird jedoch bei der Fällung ein großer Überschuß von Kaliumkarbonatlösung genommen, so entstehen gelbe Nadeln, die Kristallwasser enthalten.

Das Baryumsalz $(C_{19}H_{13}O_6)_2Ba$ erhält man bei Zusatz von Chlorbaryum zu einer konzentrierten, wässrigen, erwärmten Lösung des Kaliumsalzes als gelben flockigen, sich rasch in rektanguläre Blätter umsetzenden Niederschlag. Es enthält kein Kristallwasser und löst sich leicht in heißem, mäßig leicht in kaltem Wasser.

Das Calciumsalz $(C_{19}H_{13}O_6)_2Ca + 4H_2O$, in analoger Weise wie das Baryumsalz erhalten, scheidet sich aus heißem Wasser in goldglänzenden Nadeln ab, welche Kristallwasser enthalten, das bei 120° entweicht, wobei das Salz orangerot wird.

Das Bleisalz, durch Zusatz einer weingeistigen Lösung von Bleizucker zu einer Lösung des Kaliumsalzes in heißem verdünnten Weingeist erhalten, stellt feine orangene Nadeln dar, die sich leicht in Alkohol, wenig in kaltem, besser in heißem Wasser lösen und 2 Mol. Kristallwasser enthalten.

Das Kupfersalz ist ein gelber flockiger, bald kristallinisch werdender Niederschlag.

Ester.

Nach Hesse XI, 311 läßt sich der Äthylester erhalten, wenn das Kaliumsalz der Pinastrinsäure in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl auf 150° erwärmt oder die Pinastrinsäure mit absolutem Alkohol einige Stunden gekocht wird.

Aus Alkohol kristallisiert dieser Ester in schön gelben, bei 146° schmelzenden Nadeln, die in Äther und Chloroform leicht löslich sind.

Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{19}H_{18}O_6 \cdot C_2H_5O$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	68,85	68,22
H	4,91	4,89

Den Äthylester glaubte ich durch einstündiges Erhitzen der Pinastrinsäure mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr bei 150° erhalten zu können, allein der Versuch fiel im Vergleich zu dem Hesseschen negativ aus, denn bis auf Bildung einer sehr geringen Menge gelblichen Harzes war die Säure nach Schmelzpunkt, Kristallform, Farbe und Löslichkeit unverändert geblieben.

Acetylverbindung: Bei einstündigem Kochen der Pinastrinsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erhielt Zopf einen Körper, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol eine grünlich gefärbte, seidenglänzende Masse feiner Nädelchen darstellte, welche bei 171—173° schmolzen.

Hesse IX, 312, der anders verfuhr, nämlich die Pinastrinsäure etwa zwei Stunden lang bei 85° mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid behandelte, erhielt eine Acetylverbindung, welche aus heißem Alkohol umkristallisiert, goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 163—164° darstellte und sich wenig in kaltem Alkohol, leicht in Äther und heißem Alkohol löste.

Der Acetylverbindung von Hesse kommt nach Diesem die Formel zu $C_{19}H_{13}O_5 \cdot OC_2H_3O$, der von Zopf würde, wenn die Pinastrinsäure $C_{20}H_{16}O_6$ ist, $C_{22}H_{18}O_7$ zukommen.

Benzoylverbindung: Wird die Pinastrinsäure mit einem Überschuß von Benzoesäureanhydrid 2 Stunden lang bei 85° erhitzt, so entsteht nach Hesse XI, 313 die Benzoylverbindung, welche durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt, schön gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 156° bildet und in Äther sowie in heißem Alkohol leicht löslich ist.

Spaltungsprodukte.

1. Verhalten zu Barytwasser: Wird 1 Teil Pinastrinsäure mit 2 Teilen Barythydrat und der nötigen Menge

Wasser etwa 10 Minuten gekocht, so entsteht nach Hesse IX, 313 Oxypulvinsäure als Barytsalz. Letzteres wird durch Salzsäure zersetzt und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren kristallisiert die Oxypulvinsäure in orangeroten, gekrümmten, kahnförmigen Blättchen aus. Bei 110° getrocknet, schmilzt sie bei 207°. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich. Aus Eisessig kristallisiert sie in orangeroten kurzen Prismen.

Wird die Oxypulvinsäure mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, so verwandelt sie sich nach Hesse IX, 314 in das Anhydrid, welches beim Erkalten in kleinen gelben Nadeln kristallisiert, die bei 196° schmelzen. Wenn man dieses Anhydrid am Rückflußkühler mit Methylalkohol ganz kurze Zeit kocht, so verwandelt es sich nach Hesse in den Monomethyläther der Oxypulvinsäure, der beim Erkalten in goldgelben Nadeln kristallisiert und bei 196—198° schmilzt. Er ist identisch mit Pinastrinsäure. Die Mutterlauge dieses Körpers enthält nach Hesse den Dimethyläther der Oxypulvinsäure.

Wird das Kochen des Anhydrids am Rückflußkühler mit Methylalkohol länger, z. B. zwei Stunden fortgesetzt, so erhält man ausschließlich den Dimethyläther der Oxypulvinsäure, welcher beim Einengen der Lösung in Form von gelben bei 117° schmelzenden Nadeln auskristallisiert und sich sehr leicht in Äther, Holzgeist, Alkohol und Chloroform löst, und in Barytwasser unlöslich ist. Wird er mit letzterem gekocht, so bildet sich oxypulvinsaurer Baryt, während Methylalkohol überdestilliert.

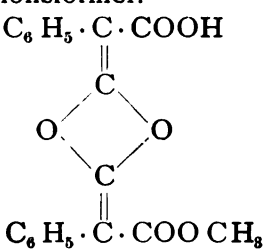
Ferner verwandelt sich nach Hesse beim Kochen mit Äthylalkohol die Oxypulvinsäure anfänglich in Äthoxypulvinsäure, dann in den Diäthylester um. Der Übergang des ersteren Körpers in den letzteren erfolge aber so rasch, daß es schwer halte, auf solche Weise einige Mengen des ersteren Esters zu erhalten. Wird indes der Diäthylester wiederholt in Eisessig gelöst und diese Lösung bei 80° abgedunstet, so wird derselbe z. T. in den Monoäthylester verwandelt und man erhält, wenn der Abdampfrückstand in kleiner Menge von heißem Aceton gelöst wird, eine gewisse Menge von Äthoxypulvinsäure, welche sich durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem verdünnten Aceton rein erhalten läßt.

Sie ist der Pinastrinsäure homolog und bildet gleich dieser goldgelbe Nadeln und Blättchen, schmilzt bei 139° und löst sich ziemlich leicht in heißem Aceton und Alkohol, wenig in Äther. Durch Kochen mit Äthylalkohol wird sie rasch in den Diäthylester der Oxypulvinsäure übergeführt, durch Kochen mit Barytwasser in Oxypulvinsäure und Äthylalkohol gespalten.

Der Diäthylester der Oxypulvinsäure scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in zarten goldgelben Nadeln ab, welche bei 100° schmelzen und sich leicht in Äther und Alkohol lösen. Barytwasser scheidet daraus beim Kochen Alkohol ab, wobei sich andererseits oxypulvinsaurer Baryt bildet.

2. Verhalten zu Kalilauge: Wird die Pinastrinsäure in gleichen Teilen von Benzol und Ligroin gelöst und diese Lösung im Scheidetrichter mit verdünnter Kalilauge gewaschen, so bildet sich nach meinen Versuchen ein gelbes Kalisalz, welches auf Zusatz von Salzsäure zu der abgetrennten Flüssigkeit ausfällt. Diese Fällung stellt unveränderte Pinastrinsäure dar. Das Benzolligroin gibt beim Verdunsten keinen Rückstand.

Konstitution: Hesse IX, 316 gibt der Pinastrinsäure die folgende Konstitutionsformel:



Ob dieselbe zutreffend ist, werden weitere Untersuchungen zu zeigen haben.

Anatomischer Sitz: Die Pinastrinsäure wird bei den beiden Cetrarien reichlich ausgeschieden an den Hyphen des Markes sowie an den die Ränder des Thallus besetzenden Soredienhäufchen. Daher erscheinen diese Teile ausgesprochen goldgelb.

Gehalt: An Fichten in Tirol gesammelte *Cetraria pinastri* lieferte noch nicht ganz $^1/_2$ % Pinastrinsäure, die *Lepraria flava* scheint hieran reicher zu sein.

Coniocybsäure (Zopf 1895).

Lit.: Zopf IV, 52 Anm.

Vorkommen: In einer Calyciee: *Coniocybe furfuracea* (L.).

Darstellung: Man extrahiert die Flechte mit Chloroform, destilliert ab und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um.

Eigenschaften: Feine zitronengelbe, seidenglänzende Nadeln, Schmelzpunkt 154—155°. Kristallisiert nach dem Schmelzen sofort wieder aus.

In Alkohol und in Äther ziemlich schwer, in Chloroform sehr leicht, in Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff mäßig leicht löslich. Kaustische Alkalien lösen leicht und mit gelber Farbe, kohlensaure auch in der Wärme nur schwer. Durch Salzsäure wie durch Essigsäure wird der Stoff aus den kalischen Lösungen gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Wahrscheinlich stellt der Körper ein Pulvinsäurederivat dar, doch fehlen noch Beweise hierfür.

Epanorin (Zopf 1900).

Lit.: Zopf XIII, 331.

Vorkommen: In *Lecanora epanora* Ach.

Darstellung: Man zieht die Flechte mit kaltem Benzol aus, destilliert das Lösungsmittel ab und behandelt den Rückstand mit kleiner Menge kalten Benzols. Hierbei bleibt Zeorin zurück und das Epanorin geht in Lösung. Man dunstet ein und nimmt den Rückstand mit möglichst kleiner Menge warmen Äthers auf. Beim Auskristallisierenlassen erhält man eine feine Nadelmasse, die auf dem Filter gesammelt und zur Entfernung der Mutterlaugenreste mit einigen Tropfen kalten Äthers gewaschen wird. Zur Reinigung wird sie noch zweimal aus Äther umkristallisiert.

Eigenschaften: Feine, schön zitronengelbe Nadeln, welche bei 131—132° schmelzen, in Benzol und Chloroform leicht, in Äther weniger leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Der Beweis, daß ein Pulvinsäurederivat vorliegt, fehlt noch.

Rhizocarpinsäure (Hesse 1898).

Lit.: O. Hesse XI, 517.

Vorkommen: Nach Hesse „bisweilen“ angeblich in einer von den beiden Formen des *Rhizocarpon geographicum* (L.), die

man als f. *lecanorinum* Flörke und *geronticum* Ach. bezeichnet, doch ist eine Nachprüfung dieses Befundes nötig.

Darstellung: Man zieht die Flechte mit Äther aus, wäscht die Flechte mit verdünntem Kaliumbikarbonat und läßt die Waschflüssigkeit in Salzsäure fließen. Den erhaltenen Niederschlag löst man in möglichst kleiner Menge heißen Alkohols, der beim Erkalten Psoromsäure (Parellsäure Hesse) fallen läßt, während in der Mutterlauge Rhizocarpinsäure verbleibt, zugleich mit etwas Rhizocarpsäure. Die Mutterlauge wird eingedunstet und der Rückstand mit kaltem Äther behandelt, der jene beiden Säuren aufnimmt. Diese ätherische Lösung wäscht man mit Kaliumbikarbonat und fällt die Waschflüssigkeit mit Salzsäure. Der Niederschlag besteht aus Rhizocarpinsäure, die durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt wird.

Eigenschaften: Hesse gibt nur an, daß die Säure aus Äther lange gelbe glatte Nadeln bilde, bei 156° schmelze und sich in Kaliumbikarbonat leicht löse.

Der Beweis, daß ein Pulvinsäurederivat vorliegt, ist noch zu führen.

Gruppe IV. **Acetylessigsäure-Derivate.**

Von Abkömmlingen der Acetylessigsäure $C_4H_6O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ ist bisher nur ein einziger mit Sicherheit in Flechten nachgewiesen worden, nämlich die gelbgefärbte Usninsäure. Doch scheint es, als ob die schwachgelbe Placodiolsäure, welche bisweilen als Begleiter der Usninsäure auftritt, in die unmittelbare Verwandtschaft der letzteren gehört. Ich schließe sie daher mit Vorbehalt hier an.

Usninsäure (Knop 1844).

Name: Von dem Gattungsnamen *Usnea* abgeleitet, in deren Vertretern sie zuerst gefunden wurde.

Syn.: Usneïn Knop 1843; Alpha-Usninsäure Hesse I, 344. Die Beta-Usninsäure ist nach den eigenen Angaben von Hesse IX, 236 ein Gemisch von Usninsäure und Atranorsäure (Atranorin) und die Carbousninsäure Hesses V nichts anderes als gewöhnliche Usninsäure gewesen.

Lit.: Knop I, 104; Rochleder und Heldt I, 8—12; Knop und Schnedermann I; Stenhouse I, 97 und 104; H. Salkowski

I, 1459; II und III; Paternò I, 65—77; Ia; III; VII; Stenhouse und Groves II; Spica I; Frank Schwarz I, 256—257; Strüwer I, 361; Kappen I, 155; Hesse I, 343; IV, 158—169; IX, 236—237. 240. 241. 244. 247. 249. 255. 273. 317; X, 435; XI, 470. 481; XII, 322—332; XIII, 431. 437; XIV, 523—528; XV, 537. 539. 540—550. 551; XVI, 4—12. 23; XVIII, 120; Zopf V, 43; II, 51; VII, 246. 249. 253. 273; VIII. 282. 284. 286. 293. 299. 300. 303. 307. 308. 309; IX, 327. 329; XIII, 327. 328. 329. 330. 334; XIV, 114. 117. 118. 137; XV, 52. 57; XVI, 62. 64. 67. 69. 71; XVIII, 323. 335. 336; XIX, 77; XX, 49. 57; XXI, 292. 296. 304. 305; XXII, 84. 88. 106. 108. 122. 126; Widman I, 230—301; II, 139—200.

Vorkommen: Die Usninsäure ist nicht auf einen engeren Flechtenkreis beschränkt. Sie wird vielmehr von Vertretern sehr verschiedener Familien erzeugt, die den beiden großen zu den Scheibenflechten gehörigen Gruppen der Parmeliaartigen Flechten (Parmeliales) und der Lecideaartigen Flechten (Lecideales) angehören. Für das Auftreten innerhalb der Ordnungen der Staubflechten (Coniocarpi) und der Schriftflechten (Lirellocarpi, Graphideen) ist seither noch kein einziger Fall konstatiert worden.

Im ganzen sind es etwa 70 Arten, in denen man die Usninsäure mit Sicherheit nachweisen konnte. Im folgenden sei eine Übersicht derselben gegeben. Zopf allein hat sie aus 48 Arten isoliert.

I. Lecideales.

Fam. *Cladoniaceen.*

Cladina silvatica (L.) Hoffm. Zopf IX, 327 und XXII, 106.
„ *alpestris* (L.) Rabh. Zopf IX, 328; X, 300; var. *spumosa* Flk. Zopf XXII, 108; var. *laxiuscula* (Del.) nach Zopf.
„ *condensata* (Flk.) Zopf XXV, 34.
„ *rangiferina* (L.) enthält, im Gegensatz zu Rochleder und Heldt I, 8 und Hesse IX, 273, nach Zopf IX, 326 keine Usninsäure.
„ *uncialis* (L.) Zopf XVI, 71.
„ *destricta* (Nyl.) Zopf XVIII, 336; XXII, 103.
Cladonia amaurocraea (Flk.) Zopf IX, 329.
„ *cyanipes* (Sommflt.) Zopf XIII, 330.
„ *digitata* (L.) Knop I, 119.

Cladonia incrassata Flk. Zopf XXI, 304.
„ *bellidiflora* (Ach.) Knop. I, 119.
„ *macilenta* (Ehrh.) ist nach Zopf XVIII, 339 im Gegensatz zu Knop I, 119 usninsäurefrei.
„ *deformis* (L.) Zopf XIII, 329.
„ *alcicornis* (Leight.) Hesse XV, 551.
„ *bacillaris* Nyl. f. *clavata* (Ach.)

Fam. *Biatorineen.*

Biatora Lightfootii (Sm.) f. commutata (Ach.) Zopf XXII, 87.
„ *lucida* (Ach.) sollte nach Knop I, 104 Usninsäure enthalten, was Zopf VII, 238 widerlegte.

Fam. *Lecideen.*

Rhizocarpon geographicum (L.). Die Angabe von Knop I, 104, Usninsäuregehalt betreffend, ist nach Zopf VII, 239 falsch.

II. Parmeliales.

Fam. *Usneaceen.*

Usnea hirta (L.) Knop I, 104; Widman I, 243; Salkowski I, 1459; Zopf XVIII, 328.
„ *sorediifera* (Arn.) nach Zopf (unveröffentlicht).
„ *florida* (L.) Knop I, 104; Zopf XIX, 77.
„ *Schraderi* Dalla Torre et Sarnth. Zopf XX, 57.
„ *plicata* (L.) Knop I, 104; Hesse IX, 240; Widman I, 243.
„ *ceratina* Ach. Zopf XVI, 64.
„ *dasypoga* Ach. „ XVI, 67.
„ *longissima* (L.) „ VIII, 293; Hesse XIV, 523.
„ *cornuta* Körb. „ XVI, 62.
„ *microcarpa* Arn. Zopf XXI, 296.
„ *scabrata* Nyl. nach Zopf.
Alectoria sarmentosa (Ach.) Knop I, 122. Zopf XIII, 328.
„ *ochroleuca* (Ehrh.) Zopf X, 298.

Fam. *Ramalinaceen.*

Ramalina farinacea (L.) Zopf VIII, 308.
„ *strepsilis* Ach. „ „ 309.
„ *pollinaria* (Westr.) Zopf VIII, 306; Hesse IX, 249.
„ *fraxinea* (L.) Rochleder u. Heldt I, 12; Stenhouse I, 98.
„ *populina* (Hoffm.) (= fastigiata Pers.) Rochleder und Heldt I, 12; Stenhouse I, 98.

Ramalina thrausta Ach. Zopf XIII, 327.
„ *eruchis* (Ach.) Hesse IX, 255.
„ *subfarinacea* Nyl. Zopf XXV, 4.
„ *yemensis* (Ach.) Hesse XV, 551.
„ *Landroënsis* Zopf, Zopf XXV, 21.
„ *scopulorum* (Dicks.) „ „ 13.
„ *dilacerata* (Hoffm.) „ „ 20.
„ *kullensis* Zopf; Zopf XXV, 17.
„ *obtusata* (Arn.) „ „ 23.
Evernia prunastri (L.) Stenhouse I, 98; Zopf VIII, 300; Hesse IX, 247.
„ *thamnodes* Flot. Zopf VIII, 297.
„ *divaricata* (L.) „ VIII, 303.

Fam. *Cetrariaceen.*

Platysma cucullatum (Bell.) Zopf X, 293. Widman I, 243.
„ *complicatum* (Laur.) Zopf XVI, 52.
„ *Oakesianum* (Tuck.) Zopf.
„ *diffusum* Nyl. Zopf X, 312.
„ *pinastri* (Scop.) Zopf V, 43. Hesse IX, 317.
„ *juniperinum* (Ach.) Zopf I, 110.
„ *tubulosum* (Schaer.) „ XVI, 56.
„ *nivale* (L.) Widman I, 243. Zopf.

Fam. *Parmeliaceen.*

Parmelia conspersa (Ehrh.) Zopf VIII, 282.
„ *caperata* (L.) Hesse X, 435.
„ *Mougeotii* Schaer. Zopf XXII, 126.
„ *incurva* (Pers.) Zopf XIII, 334.
„ *sinuosa* Sm. Zopf XVI, 69.

Fam. *Placodineen.*

Squamaria gypsacea (Sm.) Zopf VIII, 284.
„ *Lagascae* (Ach.) „ VII, 249; XIV, 118.
„ *crassum* (Huds.) „ VII, 246.
„ *saxicolum* (Poll.) Hesse IX, 481.
Rhizoplaca chrysoleuca (Sm.) Zopf VIII, 286; XXII, 82.
„ *opaca* (Ach.) „ XXI, 292; XXII, 84.
Dimelaena oreina (Ach.) „ VII, 289.

Fam. *Lecanoraceae.*

Lecanora varia (Ehrh.) Zopf VII, 273; XX, 52.

„ *(Zeora) sulphurea* (Hoffm.) Paternò und Crosa I, 219. Zopf XVIII, 323.

„ *(Zeora) sordida* (Pers.) enthält, entgegen Paternò I, nach Zopf VII, 270 keine Usninsäure.

Haematomma ventosum (L.) Knop I, 122; Zopf II, 31; VII, 252; Hesse XIII, 467.

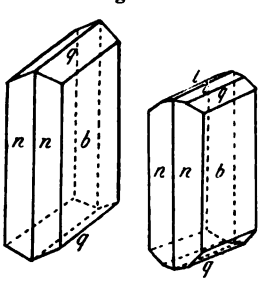
„ *coccineum* (Dicks.) Knop I, 122; Zopf II, 51; XXII, 121.

Darstellung: Wenn es nicht darauf ankommt, große Mengen der Flechte zu extrahieren, verwendet man am besten Ausziehen mit Äther und Abdestillieren des Lösungsmittels bis auf einen nicht zu geringen Rest. Hierbei fällt die Usninsäure fast ganz aus und kann nun durch wiederholtes Auflösen in möglichst kleiner Menge kochenden Chloroforms und darauf folgendes Ausfällen mit etwa dem dreifachen Volum Alkohols gereinigt werden.

Sind große Flechtenmengen auszuziehen, so verwendet man am besten Auskochen mit Benzol. Beim Erkalten der Lösung fällt schon ein Teil der Usninsäure aus, den man abfiltriert. Von der Mutterlauge wird dann das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand zur Entfernung von Chlorphyll und Harz mit Alkohol ausgewaschen und aus dem zurückbleibenden Kristallgemisch die übrige Usninsäure durch Auskochen mit Benzol gewonnen. Schließlich reinigt man wie oben.

Eigenschaften: Aus Benzol wie aus Chloroform erhält man bei langsamem Auskristallisieren breite, relativ dicke Platten von beistehender Form (Fig. 22) und zitronengelber Farbe.

Fig. 22.



Usninsäure aus *Usnea florida* in plattenförmigen Kristallen aus Benzol (links), aus Chloroform (rechts). Nach Kappen.

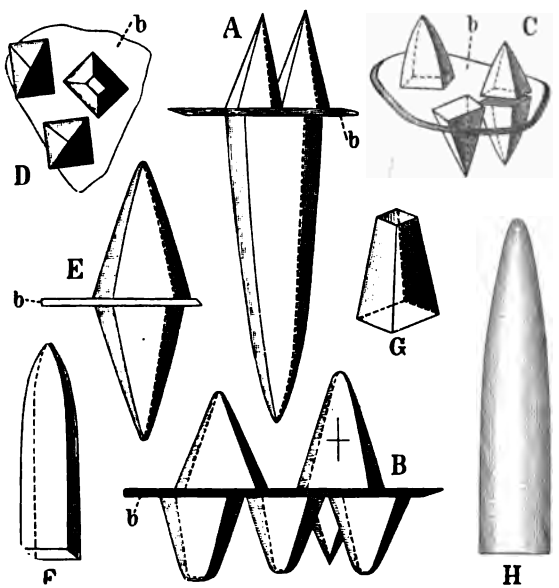
Sie gehören nach Kappen 155 dem rhombischen System an, und zwar, der optischen Aktivität entsprechend, der bisphenoïdischen Klasse desselben. Zopf XIX, 83 gelang es, aus der benzolisch-alkoholischen Mutterlauge vierseitige Pyramiden und Zuckerhutformen zu erzielen (Fig. 23).

Aus schwachem Alkohol erhielt Zopf sehr dünne elliptische Blättchen (Fig. 24), aus Äther schmale Prismenformen.

Die Usninsäure löst sich in kaltem Alkohol kaum, in heißem sehr schwer, in kaltem Äther schwer, in siedendem etwas besser, dasselbe gilt vom Petroläther, während kochender Eisessig und heißes Benzol ziemlich gut, heißes Chloroform sehr reichlich löst; in Wasser ist die Säure unlöslich.

Von alkoholischer Natriumacetatlösung wird Usninsäure äußerst leicht gelöst; beim Erkalten fällt nichts aus, erst nach starker Konzentration beim Reiben tritt reichliche Kristallisation von freier Usninsäure ein (Widman I, 245). In doppeltkohlensaurem Kali löst sich die Säure sehr schwer, in wässrigem Ammoniak schwer, in Ätzkali und Barytwasser leichter und mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Braun übergeht. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid rot bis rotbraun. In alkoholischer Lösung reduziert die Säure Permanganatlösung sofort schon in der Kälte.

Fig. 23.



Pyramidenförmige Kristalle der Dextro-Usninsäure aus *Usnea florida* (L.), aus gleichen Teilen von Benzol und absolutem Alkohol bei Gegenwart von Mutterlaugenschmieren erhalten, 540fach. *A*, *B*, *C*, *D*, *E* Gruppen von Pyramiden, jede einer dünnen Usninsäureplatte *b* aufsitzend. Bei *C* und *D* sieht man die Platte von der Fläche, bei *A*, *B*, *C* von der hohen Kante aus. *F* Einzelpyramide. *G* ebensolche, gestützt. *H* zuckerhutförmiger Kristall.

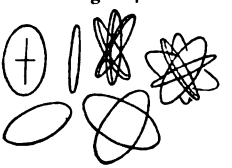
Die Usninsäure schmilzt in der rechtsdrehenden wie in der linksdrehenden Form bei 196° (schnell erhitzt bei 200 bis 203°) in der inaktiven Form nach Widman bei 191—192°.

Wie O. Widman I entdeckte, kommt die Usninsäure in zwei optisch verschiedenen Modifikationen vor: die eine dreht in der Chloroformlösung die Polarisationsebene stark nach rechts (Dextro-Usninsäure), die andere stark nach links

(Laevo-Usninsäure). Beim Mischen von gleichen Teilen rechts- und linksdrehender Säure erhielt Widman die inaktive Säure.

Durch ausgedehnte Untersuchungen H. Salkowskis (II. III), die sich auf zahlreiche, von Zopf aus Flechten der verschiedensten Familien dargestellte Präparate bezogen, wurde festgestellt, daß die einen Flechten nur Dextro-, die anderen nur Laevo-Usninsäure erzeugen, inaktive Säure also bei keiner der untersuchten Arten vorkommt.

Fig. 24.



Usninsäure aus *Usnea florida*, in sehr dünnen elliptischen Blättchen aus schwachem Alkohol.

Dextrousninsäure ist bisher nachgewiesen in:

Usnea hirta (L.) Widman I, 243.
„ *plicata* (L.) „ „
„ *cornuta* Körb. Salkowski III.
„ *dasypoga* (Ach.) „ II.
„ *Schraderi* Dalla Torre et Sarnth. Salkowski.
„ *longissima* Ach. Hesse XIV, 523. „ III, 392.
„ *florida* (L.) Salkowski.
„ *microcarpa* Arn. Salkowski bei Zopf XXI, 296.
„ *ceratina* Ach. „
Ramalina strepsilis Ach. Salkowski II, 102.
„ *fraxinea* (L.) „ II, 102.
„ *pollinaria* (Westr.) „ II, 102.
„ *farinacea* (L.) Salkowski bei Zopf.
„ *subfarinacea* Nyl. „ „ „ XXV, 4.
„ *thrausta* Ach. Salkowski.
„ *kullensis* Zopf. Salkowski bei Zopf XXV, 17.
„ *yemensis* (Ach.) Hesse XV, 551.
„ *Landroënsis* Z. Zopf XXV, 21.
„ *dilacerata* (Hoffm.) Zopf XXV, 20.
„ (= *minuscula* Nyl.) Salkowski.
„ *scopulorum* (Dicks.) Zopf XXV, 13.
„ *obtusata* Arn. Salkowski bei Zopf XXV, 23.
Evernia thamnodes (Flot.) Salkowski II, 102.
„ *divaricata* (L.) „ II, 102.
„ *prunastri* (L.) „ II, 102.
Platysma Oakesianum (Tuck.) Salkowski.
Parmelia conspersa (Ehrh.) Salkowski II, 102.
„ *incurva* (Pers.) „ II, 102.

Parmelia sinuosa Sm. Salkowski III, 392.
„ *Mougeotii* Schaer. „ bei Zopf XXII, 126.
Lecanora sulphurea (Hoffm.) Salkowski.
Haematomma ventosum (L.) „ II, 102; Hesse XIII, 467.
Cladina silvatica var. *silvestris* (Hoffm.) Widman I, 243.

Laevousninsäure findet sich in:

Cladina alpestris (L.) Widman I, 243; Salkowski II, 103.
„ *uncialis* (L.) Salkowski II, 103.
„ *destricta* (Nyl.) „ III, 392.
„ *spumosa* (Flk.) Zopf XXII, 108; Salkowski.
„ *condensata* (Flörke) Salkowski bei Zopf XXV, 35.
Cladonia amaurocraea (Flörke) Salkowski II, 103.
„ *deformis* (L.) Salkowski II, 103.
„ *incrassata* (Flk.) Salkowski III, 392.
„ *cyanipes* (Sommf.) Salkowski II, 103.
„ *coccifera* (L.) f. stemmatina Ach.
„ *pleurota* (Flörke).
Alectoria ochroleuca (Ehrh.) Salkowski II, 103,
„ *sarmentosa* Ach. „ II, 103.
Platysma cucullatum (Bell.) Widman I, 243; Salkowski II, 103.
„ *complicatum* (Laurer) Salkowski.
„ *nivale* (L.) Widman I, 243.
„ *tubulosum* (Schaer.) Salkowski bei Zopf XVI, 57.
„ *diffusum* (Web.) Nyl. Salkowski II, 103.
Squamaria gypsacea (Sm.) Salkowski II, 103.
„ *crassa* (Huds.) „ III, 392.
„ (*Rhizoplaca*) *chrysoleuca* (Sm.) Salkowski II, 103.
„ „ *opaca* Ach. Salkowski bei Zopf XXII, 84.
Lecanora varia (Ehrh.) Salkowski.
Haematomma coccineum (Dicks.) Salkowski.
Biatora Lightfootii (Sm.) f. *commutata* Ach. Salkowski bei Zopf XXII, 87.

Elementaranalysen. Dextro-, Laevo- und inaktive Usninsäure haben nach Widman I, 243. 244 gleiche Zusammensetzung.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_7$:	Gefunden für: Dextro-Säure		Laevo-Säure		inact. Säure
C 62,79	63,30	63,08	63,19	63,08	63,43
H 4,65	4,82	4,91	5,08	4,81	4,88

Molekulargewicht nach Widman I, 245:

Berechnet:	Gefunden: Nach Gefrierpunktsmethode (Naphthalin)	durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge
344	Mittel 312	320.

Die Usninsäure ist somit einbasisch.

Salze.

Von Knop, Stenhouse, Hesse IV, 161—163, Widman I, 246 sind dargestellt worden die Salze des Kaliums, Ammoniums, Silbers, Calciums, Baryums, Kupfers und Bleies. Alle analysierten Salze sind monometallisch und nach der Formel $C_{18}H_{15}O_7M$ zusammengesetzt. Sie sind in Wasser schwer oder unlöslich. Die Alkalisalze, sowie ihre neutralen Lösungen sind farblos, werden aber beim Versetzen mit Alkalilauge gelb. Man erhält das Natrium- und Kaliumsalz nach Widman am besten in der Weise, daß man die Säure in kochender Karbonatlösung löst und die Lösung erkalten läßt; hierbei scheiden sich die Kristalle des betreffenden Salzes ab. Sie werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Ich selbst habe das Kalium- und Natriumsalz auch in der Weise bekommen, daß ich die gesättigte ätherische Lösung der Usninsäure im Scheidetrichter mit Kaliumbikarbonat bezw. Natriumbikarbonat wusch. Hierbei scheidet sich das betreffende Salz in farblosen Kristallen in der Waschflüssigkeit aus und wird durch Abfiltrieren und Waschen mit Wasser rein erhalten.

Aus Aceton kristallisiert beim allmählichen Eindunsten nach meinen Beobachtungen das Kaliumsalz in mehr oder minder breit tafelig ausgebildeten bis zu 3 mm langen Kristallen. Im einfachsten Falle zeigen die breit entwickelten Flächen rhombische Gestalt (Fig. 25 *A*). Der stumpfe Winkel des Rhombus beträgt etwa 142°. Die Auslöschungsrichtungen liegen parallel und senkrecht zur Längsrichtung. Vielfach erscheinen die Spitzen des Rhombus weggeschnitten, sodaß sechseckige Tafeln entstehen (Fig. 25 *B*.). Der spitze Winkel *b e c* bzw. *a f d* betrug etwa 75°. Nicht selten sind sieben

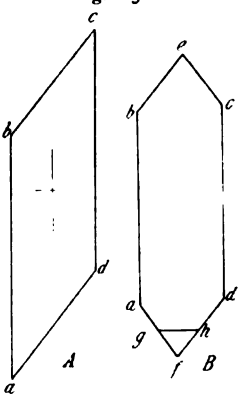
achteckige Platten zu beobachten, entstanden durch Abstutzung des spitzen Winkels der sechseckigen (Fig. 25 *B*). Die Abstutzungslinie (z. B. Fig. 25 *B* bei *g h*) liegt senkrecht zur Längserstreckung der breiten Fläche.

Das wasserhaltige Natriumsalz fand Widman I, 247 nach $C_{18}H_{15}O_7 \cdot Na + 2H_2O$, das wasserfreie nach $C_{18}H_{15}O_7 \cdot Na$ zusammengesetzt.

Das aktive Natriumsalz verliert nach Widman im Vakuumexsikkator ziemlich leicht den größten Teil des Wassers, während das inaktive im Vakuum mehrere Tage ohne nennenswerten Verlust aufbewahrt werden kann.

Außer den monometallischen gibt es nach Widman zwei andere Reihen von Salzen. Hesse hat ein farbloses, schwerlösliches Calciumsalz von der Zusammensetzung $(C_{18}H_{15}O_7)_2 \cdot Ca$ analysiert, welches er aus dem entsprechenden Natriumsalz durch Fällung mit Chlorcalcium erhalten hatte. Beim Digerieren der Usninsäure mit kalter Kalkmilch wird außerdem ein leichtlösliches Calciumsalz gebildet und schließlich haben Stenhouse III, 54 und Salkowski I, 1459 beim Kochen mit überschüssiger Kalkmilch ein gelbes unlösliches Salz bekommen. Diese Verhältnisse scheint man sich nach Widman am besten so erklären zu können, daß die Usninsäure ein Carboxyl und mindestens einen Lactonring enthält. Die Salze der ersten Reihe sind dann normal, die leichtlöslichen der zweiten und die gelben unlöslichen der dritten Reihe aber durch Hydrolyse einer oder vielleicht zweier Lactonverbindungen entstanden. Analysiert sind nur Salze der ersten Reihe, die leichtlöslichen scheinen nicht kristallisieren zu können und die gelben unlöslichen sind bisher nicht in analysierbarer Form gewonnen worden (Widman).

Fig. 25.



Usninsaures Kalium aus Aceton.

Esterbildung. Die Usninsäure ist von Hesse wie von Widman nach verschiedenen Seiten zu esterifizieren versucht worden, doch mit negativem Resultate.

Anhydridbildung. Hesse erhielt beim Erhitzen von Usninsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (6 Stunden

bei 85°) ein bei 189° schmelzendes Anhydrid $(C_{18}H_{15}O_6)_2O$. Diese Angabe bedarf der Bestätigung, da Widman beim längeren Kochen der Usninsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler kein Anhydrid erhielt.

Beim Schütteln der alkalischen Lösung der Säure mit Benzoylchlorid findet ebenfalls keine Einwirkung statt.

Spaltungsprodukte.

1. Decarbusninsäure $C_{17}H_{18}O_6$. Beim Erhitzen mit Reagentien, welche mehr oder weniger Wasser enthalten, geht, wie schon Paternò I, 72 und III, 2240 zeigte, die Usninsäure unter Entwickelung von Kohlensäure in Decarbusninsäure über, nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = C_{17}H_{18}O_6 + CO_2.$$

Paternò verwandte die 3—4fache Menge Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol oder auch Wasser und erhitzte 3 bis 4 Stunden im geschlossenen Rohr bei 150°. Hesse IV, 165, der auch Aceton verwendbar fand und Zopf II, 52 erhielten den Körper (den sie, wie es Paternò zuletzt getan, Decarbusneïn nannten) auf jenem Wege ebenfalls, und Zopf benutzte ihn mehrfach als Erkennungsmittel für Usninsäure.

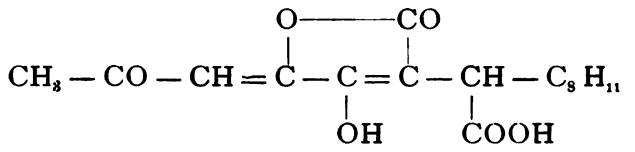
Genauer untersucht wurde die Decarbusninsäure erst durch Widman I, 267—276. Er stellte sie durch 6stündiges Erhitzen der Usninsäure mit dem vierfachen Gewicht 96 bis 97proz. Alkohols dar. Beim Öffnen des Rohres strömt viel Kohlensäure unter Druck heraus. Nach freiwilligem Verdunsten des Alkohols in offener Schale wäscht man den Rückstand auf dem Filter zum Wegschaffen eines roten Öles schnell mit Äther aus und kristallisiert nun die fast farblose Masse aus kochendem Alkohol um. Sie kristallisiert in feinen, langen farblosen Nadeln. In heißem Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig löst sie sich leicht, in kochendem Benzol schwer, in Schwefelkohlenstoff sehr schwer. Der Schmelzpunkt liegt bei 176°. Die alkoholische Lösung wird mit Spuren von Eisenchlorid braunrot.

Nach Widman kann man die Decarbousninsäure sowohl aus *d*- und *l*-, als auch aus *i*-Usninsäure darstellen. In allen Fällen ist sie inaktiv. Sie stellt eine starke Säure dar, die sich nicht nur in Kalilauge, sondern auch in lauwarmer Sodalösung mit gelber Farbe auflöst. Die alkalischen Lösungen

werden an der Luft leicht rot bis braun und reduzieren beim Erwärmen sowohl alkalische Kupferlösung, als auch ammoniakalische Silberlösung. Von Kaliumpermanganatlösung wird die Verbindung augenblicklich oxydiert. Die Alkalisalze sind in Wasser äußerst löslich. Durch Titration stellte Widman I, 269 fest, daß die Säure zweibasisch ist. Seine Analyse des Ammoniumsalzes (II, 145) bestätigte diesen Befund.

Die Decarbousninsäure kann acetyliert werden, enthält somit ein Hydroxyl.

Nach Widman I, 288 hat sie die Formel:



Decarbousnol (Widman II, 184—188). $C_{17}H_{16}O_5$. Wird Decarbousninsäure mit konzentrierter Schwefelsäure $1^3/_4$ Stunden bei 60° erwärmt (z. B. 3 g mit 9 g Schwefelsäure), so verliert sie nach Widman ein Molekül Wasser und geht dabei über in Decarbousnol. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser eingetragen, der dabei entstehende Niederschlag ausgewaschen und ausgepreßt, in kleiner Menge in warmem Alkohol gelöst, die Lösung konzentriert und mit wenig Wasser verdünnt. Das hierbei sich in gelben Nadeln ausscheidende Decarbousnol wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Es ist in Alkohol und Äther schon in der Kälte sehr leicht löslich. Ziemlich leicht löst es sich in kochendem Benzol, hieraus in schönen sechsseitigen Tafeln kristallisierend, die bei etwa 205° schwarz zu werden beginnen und bei 209° ohne Gasentwicklung schmelzen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schön grün gefärbt. Das Decarbousnol löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Kohlensäure gefällt. Es hat den Wert einer einbasischen Säure.

Das Natriumsalz $C_{17}H_{15}O_5.Na + 3H_2O$ erhielt Widman durch Lösen der Substanz in 20proz. heißer Sodalauge beim Erkalten in langen, glatten, gelben Nadeln. Das Decarbousnol gibt nach Widman eine Acetylverbindung, die indifferent ist. Paternò hat das Decarbousnol irrtümlicherweise als Usnolsäure angesprochen.

2. Isodecarbousninsäure $C_{17}H_{18}O_6$ hat Widman I, 276 aus den Mutterlaugen der Decarbousninsäure erhalten, indem er das daraus Kristallisierte wiederholt dem Umkristallisieren aus Alkohol unterwarf. Die Säure schmilzt konstant bei 197° und ist in warmem Alkohol leicht, in Chloroform, auch beim Kochen, ziemlich schwer löslich. Sie kristallisiert in fast farblosen, keilförmig zugespitzten, glatten Nadeln oder langgestreckten Blättchen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridspuren intensiv schwarzviolett. Die Verbindung ist optisch inaktiv. Sie löst sich in Kalilauge leicht mit gelber, an der Luft dunkel werdender Farbe. Permanganatlösung wird in der Kälte leicht reduziert.

3. Usnolsäure $C_{18}H_{16}O_7$. Wird Usninsäure mit dem dreifachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden bei 50—60° erwärmt, wie zuerst (1881) Stenhouse und Groves II zeigten und Hesse, Zopf und Widman bestätigten, in Usnolsäure über. Zur Reinigung trägt man das Reaktionsgemisch in viel Wasser ein, wäscht die hierbei erhaltene gelbe Fällung sorgfältig aus und kristallisiert die getrocknete Masse nach vorherigem Auskochen mit Benzol oder Chloroform wiederholt aus absolutem Alkohol um.

Die Analysen von Widman II, 174 zeigten in Übereinstimmung mit denen Paternòs V, 246 und Hesse IV, 168, daß die Usnolsäure mit Usninsäure isomer ist. Sie kristallisiert aus Alkohol in mikroskopisch kleinen kurzen Prismen oder Täfelchen von gelber Farbe.

Den Schmelzpunkt bestimmten Stenhouse und Groves zu 213,5°, Hesse zu 206—208°, Zopf zu 208—210°, während Widman II, 174 für sein etwa wie oben dargestelltes Präparat fand, daß es beim Erhitzen im Kapillarrohr gegen 210° langsam unter Abgabe von einem roten Destillat zersetzt wird, aber erst bei 240° unter Gasentwicklung schmilzt. In Äther, Benzol und Chloroform ist sie sogar beim Kochen sehr schwer, in kochendem Alkohol und Essigäther schwer löslich. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchloridspuren nach Zopf spangrün bis dunkel olivengrün, nach Widman dunkel blaugrün, nicht wie Hesse angibt, braunrot. Die beim Erwärmen verschwindende Farbe kehrt beim Erkalten wieder.

Die Usnolsäure ist nach Widman eine starke Säure; durch Titration wurde sie von ihm zweibasisch befunden. In 10proz.

Natriumbikarbonat, Soda, Kalilauge, Ammoniak und Barytwasser löst sie sich mit gelber Farbe. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht ein gelbes Barytsalz, das als Trübung auftritt. Aus den alkalischen Lösungen wird die Säure durch Mineralsäuren, nicht aber durch Kohlensäure gefällt.

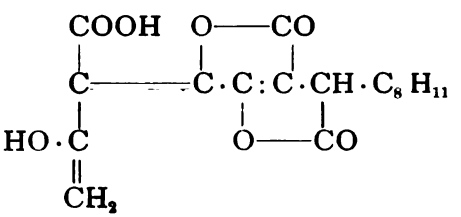
Eine von Zopf dargestellte Usnolsäureprobe wurde von H. Salkowski III bei der Chloroformlösung inaktiv befunden.

Die eingehenden Untersuchungen O. Widmans haben nachfolgende wichtige Ergebnisse geliefert: Wird Usnolsäure in 10proz. Sodalösung gelöst und die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, so kristallisiert ein gelbes, in Wasser leicht lösliches saures Salz aus. Die Usnolsäure verliert leicht Kohlensäure. Von Kaliumpermanganat wird sie ebenso wie durch warme Salpetersäure durchgreifend zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydiert. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit Alkohol auf 150° gibt sie nicht Decarbousninsäure. Beim Erwärmen mit Anilin geht sie leicht unter Kohlensäureentwicklung in Decarbousninsäureanilid über.

Die Usnolsäure gibt beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure saure Ester, die einbasisch sind und gelbe Salze liefern. Der Methylester $C_{17}H_{15}O_5 \cdot COOCH_3$ kristallisiert aus Methylalkohol in kleinen weißgelben Nadeln. die bei 202° schmelzen; der Äthylester $C_{17}H_{15}O_5 \cdot COOC_2H_5$ kristallisiert aus Alkohol in langen feinen, weichen, weißgelben, bei 175 bis 176° schmelzenden Nadeln und ist darin der Decarbousninsäure täuschend ähnlich.

Aus den Salzen werden die Ester von Kohlensäure gefällt. Der Methylester gibt ein in Soda unlösliches, in Alkalien schwer lösliches Oxim. Das Methylesteroxim liefert ein Acetylderivat, welches gegen Alkalien indifferent ist.

Nach Widman II, 194 ist die Konstitution der Usnolsäure folgende:



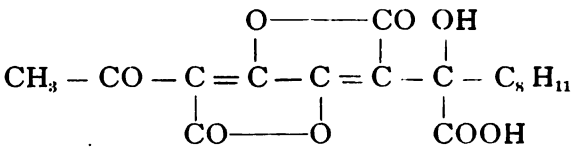
4. Usnonsäure $C_{18}H_{16}O_8$. Sie wurde von Widman, I, 278 erhalten, indem er 10 g inaktive Usninsäure in der

kleinsten Menge Kalilauge löste und zu der mit wenigstens 1 Liter Wasser verdünnten Lösung unter stetem Schütteln aus einer Bürette langsam 168 ccm 4proz. Kaliumpermanganatlösung setzte, das bald ausfallende Mangansuperoxyd abfiltrierte, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzte, die ausfallende Usninsäure abfiltrierte und nach dem Filtrieren die saure Mutterlauge mit Chloroform ausschüttelte. Beim freiwilligen Verdunsten des Chloroforms setzen sich Kristalle von Usnonsäure ab. In heißem Alkohol oder Benzol schwer, in Chloroform ziemlich leicht, in Äther sowie in kaltem Eisessig schwer löslich. Sie geht in verschiedenen Lösungsmitteln leicht in einen roten Syrup über und zersetzt sich beim Schmelzversuche, von 160° an rot werdend, dann zusammensinternd. Sie kristallisiert in schönen gelben, stark rhomboïdalen Tafeln, deren spitze Ecken abgestumpft sind, oder in unregelmäßig-sechsseitigen Tafeln.

Die Usnonsäure ist eine starke Säure, die sich in kalter Sodalösung mit gelber Farbe leicht auflöst. Bei der Titration erwies sie sich als zweibasisch.

In kaltem Ammoniak löst sich die Säure leicht auf; beim freiwilligen Verdunsten erhält man schöne gelbe, rechteckige Tafeln des Ammoniaksalzes. Die Lösungen der Alkalisalze sind stark gelb bis rotgelb, Säuren bewirken in ihnen keinen Niederschlag, Mineralsäuren machen die Lösungen hellgelb. Wegen der Unbeständigkeit der Usnonsäure gelang es nicht, kristallisierte Derivate zu erhalten.

Die Konstitution der Usnonsäure ist nach Widman I, 300:



5. Usnetinsäure Salkowski 1875 (Synonyme:[1]) Pyrousninsäure (?) Paternò Ia [1876]; Pyrousnetinsäure Paternò III, 9—11 [1882]; Usnidinsäure Hesse [1901] aber nicht Usnetinsäure Hesse, welche nichts anderes als die Lobarsäure Knops darstellt).

[1]) Vgl. die kritischen Bemerkungen von Widman II, 155—157.

Darstellung: Zuerst von H. Salkowski I durch vorsichtiges Schmelzen der Usninsäure mit Kalihydrat und Zusatz von etwas Wasser erhalten.

Das Paternò'sche, von Hesse etwas modifizierte Verfahren ist folgendes: In ein weites Probierglas werden 20 g starker Kalilauge (gleiche Mengen Stangenkali und Wasser) eingetragen und 4 g Usninsäure daraufgeschichtet. Hierauf wird in das mit doppeltdurchbohrtem Propf verschlossene Gefäß Wasserstoff eingeleitet. Nach Verdrängung der Luft wird durch Bewegen und Klopfen des in Wasser von 40 – 50° eingestellten Glases Lösung der Usninsäure bewirkt, worauf man das Gefäß $^1/_2$ Stunde in Wasser von 75—80° bringt, während ununterbrochen Wasserstoff durchströmt Schon nach wenigen Sekunden färbt sich die Masse rot. Sobald ihr Schäumen aufgehört, kühlt man sie ab und übersättigt sie im Wasserstoffstrome mit Salzsäure, wobei Kohlensäureentwicklung stattfindet.

Die entstandene Fällung nimmt man mit Äther auf. Beim Abdestillieren erhält man die Usnetinsäure als blaßgelbe Kristallmasse. Nachdem noch beigemengte Usninsäure mit Chloroform hinweggeschafft ist, reinigt man die Säure durch Lösen in heißem Eisessig und Zufügen eines halben Volums heißen Wassers. Die Fällung wird schließlich in warmem absoluten Alkohol gelöst und der Lösung n-Natronlauge zugefügt (auf 9 T. wasserfreier Säure 1 T. Natron).

Das so erhaltene Natriumsalz wird nach 12 Stunden von der Mutterlauge getrennt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, worauf man es in kochendem Wasser löst und aus der filtrierten Lösung durch Essigsäure fällt. Schließlich kristallisiert man noch aus mäßig verdünnter Essigsäure um.

Eigenschaften: Die Usnetinsäure ist farblos. Sie schmilzt nach Salkowski bei 197°, nach Widman bei 198°, nach Hesse bei 195° resp. bei 192°, bei langsamem Erhitzen schon bei 187°. Nach Hesse ist sie optisch inaktiv.

In kochendem Wasser wenig, in Alkohol und heißem Eisessig leicht, in Äther und Benzol, selbst in der Wärme sehr schwer, in Chloroform schwer löslich.

Ätzalkalien lösen leicht und mit gelber Farbe, werden aber, wie schon Salkowski fand, durch Sauerstoffaufnahme an der Luft bald dunkel.

Die wässrige Lösung gibt nach Salkowski mit Eisenchlorid keine Färbung, die alkoholische färbt sich dagegen blaugrün und schließlich sehr dunkel, rötet auch Lakmuspapier.

Silberlösung wird nach Salkowski schnell reduziert. Nach Hesse erleidet in der frisch bereiteten ammoniakalischen Lösung Silberlösung keine Veränderung, erst beim Erwärmen scheidet sich rasch Silber ab.

Zusammensetzung: Die aus Alkohol umkristallisierte Säure enthält nach Salkowski Kristallwasser (nach Hesse

3 Moleküle), das bei 100° entweicht. Die Analyse der getrockneten Substanz führte Salkowski zu der Formel $C_9H_{10}O_4$, Paternò zu $C_{14}H_{14}O_6$, die Hesse XIV, 526 erst in $C_{18}H_{18}O_8$ umwandelte, dann aber (XV, 542) bestätigte.

Berechnet für:		Gefunden: Paternò				Gefunden: Hesse		
$C_{14}H_{14}O_6$		I	II	III	IV	I	II	III
C	60,40	60,29	60,43	60,30	60,47	59,86	60,37	60,69
H	5,08	5,22	5,25	5,23	5,31	5,07	5,18	5,14

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann ergab im Mittel 273, die Titration mit n-Natronlauge 263, die Formel verlangt 278. Die Usnetinsäure ist somit einbasisch.

Salze: Hesse XV, 543 hat das Kalium-, Natrium-, Baryum-, Silber- und Eisenoxydsalz dargestellt.

Spaltungsprodukte: Wie zuerst Salkowski I, 1461 zeigte, läßt sich durch vorsichtiges Erhitzen der Usnetinsäure im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom ein aus gelben Nadeln bestehendes Sublimat erhalten; durch Umkristallisieren aus Benzol und aus verdünntem Alkohol gereinigt, schmilzt der Körper, den Hesse Usnidol nannte, bei 176°.

Leicht löslich in Äther und Alkohol, weniger in Benzol, fast unlöslich in Wasser. In ätzenden Alkalien löst sich das Usnidol mit gelber Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure gefällt.

6. Betaorcin. Die in einige chemische Hand- und Lehrbücher übergegangene Angabe von Stenhouse, wonach Usninsäure beim Kochen mit Kalk- oder Barytwasser, sowie bei der trockenen Destillation Betaorcin liefern sollte, ist unrichtig, weil auf einer Verwechselung von Usninsäure mit Barbatinsäure beruhend.

Von vorstehenden Spaltungsprodukten (Decarbousninsäure, Isodecarbousninsäure, Decarbousnol, Usnolsäure, Usnonsäure, Usnetinsäure) ist bis heute noch keines aus Flechten isoliert worden. Dasselbe gilt von Estern derselben.

Andere Derivate der Usninsäure.

Anilide $C_{18}H_{15}O_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Schon Paternò I, 512 beobachtete, daß Usninsäure beim Kochen mit Anilin und Alkohol eine kristallisierende Verbindung gibt und fand später V, 247, daß dieselbe kein gewöhnliches Anilinsalz sein

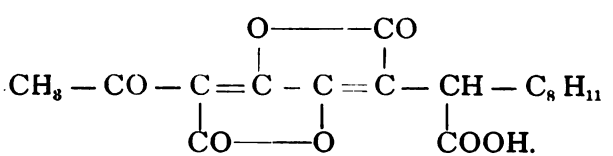
kann, da sie beim Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen und aus ihrer Auflösung in Kalilauge von Mineralsäuren unverändert ausgefällt wird, ferner auch bei ihrer Bildung Wasser austritt.

Widman I, 256 zeigte dann, daß die aktiven Anilide aus den entsprechenden Säuren leicht erhalten werden beim Erwärmen mit Alkohol und überschüssigem Anilin, und beim Erkalten in gelbweißen Prismen auskristallisieren. Die Verbindungen sind in heißem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem schwer, in Ligroïn nicht, im Benzol leicht, in Chloroform sehr leicht löslich, von unscharfem Schmelzpunkt, der bald bei 138°, bald bei 152—153°, getrocknet sogar bei 157—158°, aber nicht, wie Paternò angab bei 170—171° liegt. Die inaktive Verbindung kristallisiert nach Widman aus Eisessig in Würfeln und schmilzt bei 232°.

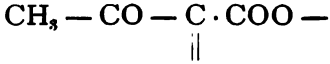
Acetylderivate werden nach Widman von der Usninsäure nicht gebildet.

Oxime und Semicarbazone der Usninsäure hat Widman I, 250 254 und 254—255, sowie II, 157—167 beobachtet. Phenylhydrazinderivate haben Hesse und Widman I, 261 dargestellt.

Konstitution der Usninsäure: Auf Grund der Untersuchung der verschiedenen Derivate hat Widman I, 281 und II, 188 scharfsinnige Betrachtungen über den Aufbau der Usninsäure angestellt, die ihn zu folgender Formel geführt haben:



Eine Säure von dieser Zusammensetzung, sagt Widman I, 287, ist einbasisch, gestattet aber die Bildung von sowohl zwei- als dreibasischen Salzen durch Öffnen von einem oder sogar zwei Lactonringen. Sie enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und eine Ketongruppe, aber außer dem Carboxyl kein Hydroxyl. Sie ist als ein Derivat der Acetessigsäure zu betrachten, da sie die Atomgruppierung



enthält, und die Formel erklärt deshalb sehr gut, warum die Säure beim Erwärmen mit starker Kalilauge Aceton und Kohlensäure abgibt, und warum sie überhaupt in alkalischer Lösung sehr unbeständig ist.

Placodiolsäure (Zopf).

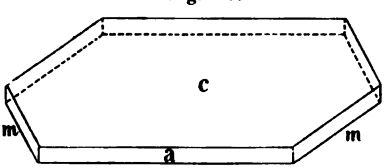
Syn.: Placodiolin Zopf VIII, 287.

Lit.: Zopf VIII, 286—288; XXI, 295; XXII, 82—84; Kappen I, 158.

Vorkommen: In *Placodium (Rhizoplaca) chrysoleucum* (Sm.) und *opacum* (Ach.).

Darstellung: Man zieht den Destillationsrückstand des ätherischen Auszugs mit wässrigem verdünnten Natriumbikarbonat wiederholt aus, fällt die erhaltene filtrierte Lösung mit Salzsäure und kristallisiert den gewaschenen Niederschlag wiederholt aus heißem absoluten Alkohol um.

Fig. 26.



Placodiolsäure-Kristall, aus Chloroform erhalten, nach Kappen.

Eigenschaften: Aus Alkohol erhält man die Säure in Form von kleinen glasglänzenden Blättchen; beim langsamen Auskristallisieren aus Chloroform entstehen Platten bis zu 1 cm Länge (Fig. 26), die nach Kappen dem monoklinen System angehören: „Sie sind tafelförmig ausgebildet nach der Basis *c* und langgestreckt nach der Orthodiagonale. Das Orthopinakoid und die Prismenflächen sind sehr schmal. Die Farbe der Kristalle erscheint schwach gelbgrünlich. Die Kristalle zeigen schwachen Pleochroismus von fast völliger Farblosigkeit zur Eigenfarbe. Im konvergenten Licht kann man auf der Basis am Rande den Austritt einer optischen Achse beobachten. Die Ebene der Achsen ist die Symmetrieebene."

In der Chloroformlösung dreht die Säure nach H. Salkowski II, 392 stark links

$$[\alpha]_D^{17} = -238^0$$

Man wird daher unter gewissen, noch festzustellenden Bedingungen hemimorphe Kristallformen erzielen können. Die aus absolutem Alkohol umkristallisierte Säure verliert bei 100° kein Kristallwasser. Sie schmeckt nicht bitter.

Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_7$		Gefunden:		
		I	II	Mittel
C	61,07	61,20	60,90	61,05
H	5,38	5,36	5,43	5,39

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode (Aceton) ergab: M = 315,6. Berechnet 334.

Die Säure schmilzt bei 156 – 157° zur gelbbräunlichen, beim Erkalten wieder auskristallisierenden Flüssigkeit. Chloroform löst schon in der Kälte leicht und reichlich, dasselbe gilt von heißem Alkohol; kalter Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig lösen viel weniger leicht, Petroläther löst ziemlich schwer. In Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien ist der Körper mit gelber Farbe löslich, in letzteren und in Natriumbikarbonat weniger leicht. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer und gibt mit Spuren von Eisenchlorid keine Rot- oder Violettfärbung. Durch Chlorkalk werden die Kristalle nicht rot. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht nach Zusatz von etwas Chloroform keine rote, grün fluoreszierende Lösung. Die in Soda gelöste Säure vermag Permanganatlösung schon in der Kälte augenblicklich zu reduzieren.

Gruppe V. **Thiophaninsäuregruppe.**

Schwefelgelbe Körper, die in alkoholischer Lösung, mit Ausnahme des Subauriferins, durch Eisenchlorid schwarzgrün oder schmutzigblau werden.

Thiophansäure	$C_{12}H_6O_{12}$	242°
Thiophaninsäure	$C_{12}H_6O_9$	264°
Pulverin		262°
Subauriferin		263°

Thiophansäure (Hesse 1899).

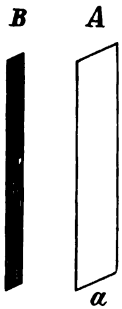
Lit.: O. Hesse XI, 490. Zopf XVIII, 343.

Vorkommen: In *Lecanora* (*Zeora*) *sordida* (Pers.) var. *Swartzii* Ach. nach Hesse, in *L. sordida* var. *glaucoma* (Hoffm.) nach Zopf.

Darstellung: Man kocht die erstere Flechte am Rückflußkühler mit Äther aus. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Atranorsäure und Thiophansäure ab. Letztere läßt sich durch Behandlung des Gemisches mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Kaliumbikarbonat hinwegnehmen (worin Atranorsäure unlöslich ist) und durch Ausfällen der Lösung mit Salzsäure und Ausschütteln mit viel Äther gewinnen. Die beim Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Säure wird zur schließlichen Reinigung aus Eisessig umkristallisiert.

Eigenschaften: Aus Eisessig erhält man die Säure nach Hesse in schwefelgelben glänzenden Nädelchen, aus Alkohol nach Zopf in mikroskopisch kleinen, vierseitigen plattenförmigen Prismen, welche von 6 rhombischen Flächen begrenzt sind (Fig. 27). Sieht man durch die breite Fläche hindurch, so liegen die Auslöschungen parallel und senkrecht zu Seite *a*.

Fig. 27.



Thiophansäure-Kristalle aus Alkohol, 540-fach. *A* von der breiten Fläche, *B* von der schmalen Seite gesehen. Nach Zopf.

Sehr schwer löslich in Äther und Petroläther, etwas leichter in heißem Alkohol, noch etwas besser in heißem Benzol, Chloroform oder Eisessig.

Aus Alkohol wie aus Eisessig kristallisiert die Säure mit einem Molekül Wasser, aus Benzol frei von Kristallwasser.

Der Schmelzpunkt liegt bei 242°. Wird die Säure über ihren Schmelzpunkt im Glasrohr erhitzt, so zieht sich die Schmelze zunächst an den Wänden empor, bräunt sich dann und stößt endlich einen weißen Rauch aus, der sich an den kalten Teilen des Glases zu einem weißen undeutlich kristallinischen Beschlag verdichtet, welcher in Alkohol leicht löslich ist und in dieser Lösung mit wenig Eisenchlorid grünlich-schwarz wird.

Die alkoholische Lösung der Thiophansäure reagiert sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid eine grünlich-schwarze, mit Chlorkalklösung eine braunrote Färbung, die auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung in Gelb übergeht.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure fast farblos, beim Erhitzen damit wird sie kaum dunkel und bleibt beim Erkalten klar.

Elementarzusammensetzung: Hesse gibt der wasser-

freien Säure die Formel $C_{12}H_6O_{12}$, der wasserhaltigen die von $C_{12}H_6O_{12} + H_2O$.

Berechnet für $C_{12}H_6O_{12}$:		Gefunden:	
C	42,10	42,41	42,66
H	1,75	1,71	2,08

Das nach der Siedepunktsmethode bestimmte Molekulargewicht betrug im Mittel 362, die Formel verlangt 342.

Salze.

Das Kaliumsalz $C_{12}H_4O_{12}K_2 + 4H_2O$ wird erhalten, wenn die Säure in kleinem Überschuß von verdünntem kohlensaurem Kali gelöst wird. Aus der filtrierten Lösung kristallisiert es in gelben Nadeln und reagiert in der wässrigen Lösung neutral.

Das Barytsalz $C_{12}H_4O_{12}Ba + 5H_2O$ erhielt Hesse durch Vermischen der wässrigen Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryumlösung.

Es bildet einen gelben, gelatinösen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der an der Luft getrocknet eine glänzende gelbe Masse darstellt.

Das Bleisalz, durch Zusatz von alkoholischer Bleizuckerlösung zu einer alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes erhalten, stellt einen gelben, amorphen Niederschlag dar, der an der Luft zu einer unansehnlichen Masse eintrocknet.

Die Salze berechtigen zu dem Schluß, daß die Säure zweibasisch ist.

Spaltungsversuche.

Mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von frisch geschmolzenem essigsaurem Natron zwei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht erleidet die Thiophansäure keine Veränderung.

Beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 wird weder Jodalkyl gebildet noch Orcin oder Betaorcin.

Durch Kochen mit absolutem Alkohol, der 4 % Salzsäure enthielt, wurde keine Umwandlung bewirkt.

Mit Jodwasserstoff nach dem Verfahren von Zeisel erhitzt, wird die Thiophansäure unter Abscheidung von Jod in die Thiophaninsäure übergeführt. Aus heißem Eisessig

scheidet sich dieselbe in Form von hellgelben Nadeln aus Äther in sehr kurzen Nädelchen resp. mikroskopischen Prismen ab. Sie lösen sich schwer in Alkohol und Äther und schmelzen bei etwa 264°. Zu Eisenchlorid verhält sich die Substanz wie Thiophansäure. Als Formel gibt Hesse $C_{12}H_6O_9$ an für die bei 120° getrocknete Säure.

Berechnet:		Gefunden:
C	48,97	48,85%
H	2,04	1,99 „

Wird die Thiophansäure mit der doppelten Menge Barythydrat und etwas Wasser gekocht, so entsteht nicht Thiophaninsäure, sondern nur thiophansaurer Baryt.

Durch Schmelzen der Thiophansäure mit der sechsfachen Menge von Kaliumhydroxyd und etwas Wasser hat Hesse eine Substanz erhalten, die in kurzen farblosen Prismen kristallisiert.

Thiophaninsäure (Hesse).

Lit.: Zopf XIV, 143; XX, 57. Hesse XI, 494.

Vorkommen: Von Zopf zuerst in *Pertusaria lutescens* (Hoffm.) aufgefunden, später auch in *P. Wulfenii* (DC.).

Darstellung: Zopf zog die Flechte mit viel Äther aus und destillierte bis auf ein nicht zu kleines Volum ab. Hierbei fiel die Säure fast rein als gelbes Pulver aus. Die Reinigung geschah durch Umkristallisieren aus Äther.

Die Säure zeigt die nämlichen Eigenschaften, wie die durch Spaltung der Thiophansäure erhaltene künstliche Thiophaninsäure (siehe Thiophansäure).

Pulverin (Hesse 1899).

Lit.: O. Hesse IX, 545.

Vorkommen: Angeblich in *Lepraria latebrarum* Ach.; doch ist diese Bestimmung nach Zopf falsch.

Eigenschaften: Blaßgelbes körniges Pulver, aus kleinen Rhomboëdern bestehend und bei 262° unter Zersetzung schmelzend. Wird es rasch erhitzt, so sublimiert es fast vollständig und unzersetzt in kleinen weißlichen Rhomboëdern.

In kaltem Eisessig, Chloroform, Benzol und Aceton kaum löslich, etwas leichter beim Erwärmen. Alkohol löst selbst

beim Kochen sehr schwer. Die Lösung reagiert neutral und gibt mit wenig Eisenchlorid eine schmutzig-blaue Färbung.

In kohlensaurem Kalium unlöslich, löst es sich in verdünnter Kalilauge mit gelblicher Farbe. Konzentrierte Kalilauge erzeugt in dieser Lösung keine Fällung, während Salzsäure die Substanz in weißen Flocken abscheidet.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelblicher Farbe, die beim Erwärmen dunkler wird.

Subauriferin (Zopf).

Vorkommen: In *Parmelia subaurifera* Nyl.; die schwefelgelbliche Färbung der Soredien und des Markes bedingend.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Benzol aus und engt die Lösung durch Abdestillieren etwas ein. Beim Erkalten fällt das Subauriferin als feines schwefelgelbes kristallinisches Pulver aus.

Eigenschaften: Es schmilzt bei etwa 263°, ist in kaltem Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig, kochendem Äther sehr schwer, in heißem Benzol und kochendem Eisessig etwas besser löslich. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit Spuren von Eisenchlorid eine schwach ungarweinartige Färbung (keine rote oder blaue). In wässrigem Kaliumbikarbonat wie in Sodalösung ist der Körper unlöslich, in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe löslich unter Gasentwicklung; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich ebenfalls mit gelber Farbe und unter starker Gasentwicklung.

Anhang.

Sordidin (Paternò 1876).

Lit.: Paternò I und VI; Paternò und Crosa II und III; Zopf XVIII, 325.

Vorkommen: Nach Paternò und Crosa III, 326 in *Lecanora (Zeora) sulphurea* (Hoffm.), was Zopf XVIII, 322 bestätigte. Das von Paternò behauptete Vorkommen in *Zeora sordida* (Pers.) ist nach Zopf unrichtig.

Darstellung: Paternò und Crosa kochten die obige Flechte mit Äther aus und destillierten das Lösungsmittel ab. Den Rückstand lösten sie in heißem Benzol, das beim Erkalten Sordidinkristalle abschied. Man erhält noch etwas von der

Substanz, wenn das Filtrat etwas eingeengt worden ist. Die Reinigung geschah durch Lösen in kochendem Alkohol, Einengen der Lösung und Auskristallisierenlassen. Zur Entfernung von etwa vorhandenen Usninsäureresten behandelt man die Kristallmasse mit Schwefelkohlenstoff und kristallisiert sie schließlich nochmals aus Alkohol um.

Eigenschaften: Aus Alkohol kristallisiert Sordidin in kurzen, feinen, stark glänzenden farblosen Nadeln, die unter dem Mikroskop als lange schmale, meist sechsseitige, sonst auch rechteckige Blättchen erscheinen. Die Auslöschung liegt parallel und senkrecht zur Längsrichtung der Kristalle. Im konvergenten Licht zeigen sie Achsenbilder, welche auf optische Zweiachsigkeit deuten. Sie gehören wahrscheinlich dem monoklinen System an (Brugnatelli bei Paternò und Crosa III, 327).

Kalter Alkohol löst schwer, heißer leicht, Äther, Benzol, Eisessig verhalten sich in gleicher Weise, kaltes Chloroform löst weniger schwer, heißes leicht. In wässrigem kohlensaurem Kali bzw. Natron löst sich Sordidin unter Zersetzung. Wird die alkoholische Soda- oder Pottaschelösung mit Wasser und dann mit Säure versetzt, so fällt eine farblose Substanz aus, die aus schwachem Alkohol umkristallisiert bei 183—184° schmilzt. Aus der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure dagegen wird das Sordidin durch viel Wasser unverändert ausgefällt.

Auf Grund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmanns Siedemethode stellten Paternò und Crosa III die Formel $C_{18}H_{10}O_8$ auf:

	Berechnet:	Gefunden:	
C	53,06	52,32	52,13
H	3,40	3,62	3,52

Molekulargewicht

Berechnet:	Gefunden:
294	309

Dabei enthält der Körper die Gruppe OCH_3, was durch Erhitzen mit Jodwasserstoff nach Zeisel festgestellt wurde (Paternò und Crosa III). Die Formel muß also $C_{12}H_7O_7 \cdot OCH_3$ lauten.

Verhalten zu Essigsäureanhydrid.

Wird Sordidin 2 g mit 8 g Essigsäureanhydrid und 2 g essigsaurem Natron 5 Stunden gekocht, so entsteht nach Paternò und Crosa III, 328 ein Polymeres des Sordidins, welches bei 236 - 237° schmilzt (Polysordidin).

Berechnet für $(C_{13}H_{10}O_3)_3$:		Gefunden:
C	53,06	52,26
H	3,40	3,57

Molekulargewicht

Berechnet:	Gefunden nach Beckmanns Methode:
882	886

Aus Aceton erhält man kleine farblose Prismen, die nach Brugnatellis Prüfung wahrscheinlich triklin sind. In kaltem Alkohol sind sie unlöslich, in heißem sehr wenig löslich. Viel besser löst heißes Aceton, Benzol und Eisessig nehmen vom Polysordidin weniger auf als vom Sordidin.

Verhalten zu Natriumamalgam.

Bei Behandlung einer essigsauren Lösung von Sordidin mit Natriumamalgam entsteht eine farblose Verbindung, welche aus Alkohol und dann aus Benzol umkristallisiert, feine biegsame Nadeln bildet und bei 180—181° schmilzt (Paternò und Crosa III, 332).

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_9$:		Gefunden:		
		I	II	Mittel
C	53,57	54,19	54,24	54,21
H	3,57	4,22	4,35	4,19
M	336		341	

Mit Acetylchlorid 10 Stunden gekocht, liefert diese Substanz ein Acetylderivat von der Formel $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_9$, welches bei 149—150° schmilzt.

Verhalten zu Natriumäthylat.

Wird Sordidin mit Natriumäthylatlösung am Rückflußkühler $^1/_2$ Stunde gekocht, so entsteht nach Paternò und Crosa III, 334 eine Säure, welche nach Umkristallisieren aus schwachem Alkohol in farblosen Nadeln erscheint und bei 182—183° schmilzt.

Berechnet für $(C_{18}H_{14}O_8)_2$:		Gefunden:	
		I	II
C	52,34	52,49	52,62
H	4,69	4,94	4,71
M	596	577	

Diese Säure ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure. Aus der Lösung in kaltem Ammoniak, kalter Soda oder Natriumbikarbonat wird sie durch Salzsäure gefällt. Die Lösung in Ammoniak färbt sich ins Violette und ebenso wird die Lösung in Soda oder in Natriumbikarbonat beim Erwärmen rein violett.

Verhalten zu Benzoylchlorid.

Wenn man 1 Teil Sordidin mit 5 Teilen Benzoylchlorid am Rückflußkühler kocht, so entsteht nach Paternò und Crosa ein Benzoylderivat, welches aus Alkohol und aus Aceton umkristallisiert farblos erscheint und bei 222 - 223° schmilzt = $C_{18}H_9O_8 \cdot C_7H_5O$. Daneben entsteht noch in kleiner Menge Polysordidin.

Verhalten zu Schwefelsäure.

Gewöhnliche konzentrierte wie auch rauchende Schwefelsäure lösen in der Kälte das Sordidin, ohne es zu verändern. Nach Wasserzusatz fällt es unverändert aus (Paternò und Crosa III, 327).

Verhalten zu Soda.

Soda und kohlensaures Kali lösen das Sordidin nach Paternò und Crosa unter Zersetzung. Nach Zusatz einer Säure fällt eine rötliche harzartige Substanz aus, welche sich in allen üblichen Lösungsmitteln löst und nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Nach Zopf läßt sich das Sordidin der ätherischen Lösung durch Waschen mit wässrigem Natriumbikarbonat entziehen und sich aus dieser Lösung durch Salzsäure ausfällen. Diese Eigenschaften deuten darauf hin, daß das Sordidin eine Säure darstellt. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren nicht gefärbt. Es schmeckt nicht bitter. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge tritt keine Bildung eines orcinartigen Stoffes auf, denn die Lösung fluoresziert nach Zusatz eines Tropfens Chloroform nicht grün.

B. Die Flechtensäuren der Benzolreihe.

Wie bereits früher bemerkt, gehört hierher die große Mehrzahl der Flechtensäuren. Bisher sind 94 bekannt. Sie lassen sich in zwei Unterreihen bringen. Die Vertreter der einen Unterreihe sind Orcinderivate, d. h. sie haben die Eigentümlichkeit, bei der Spaltung Orcin oder diesem nächststehende Verbindungen zu liefern; die Vertreter der anderen Gruppe stellen Anthracenderivate dar.

Unterreihe I: **Orcinderivate.**

Die hier in Betracht kommenden Flechtensäuren geben bei Spaltungen, wie man sie mit Wasser, den Lösungen der Alkalien oder der alkalischen Erden, Eisessig usw. in der Wärme ausführt, Orcin oder diesem nahe verwandte Substanzen, wie Betaorcin, Dimethylphendiol, Orsellinsäure usw.

1. Das Orcin $C_7H_8O_2 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup CH = C \cdot OH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown CH = C \cdot OH \diagup\!\!\diagup \end{matrix} CH$

wird aus den betreffenden Flechtensäuren durch Kochen mit Barytwasser gewonnen. Den Baryt fällt man mit Kohlensäure und engt das Filtrat zur Syrupkonsistenz ein.

Als bestes Reinigungsverfahren empfiehlt Lamparter I, 256 die Reinigung durch Destillation. Der wässrige Auszug wird in einer Retorte destilliert, wobei, wenn die Masse Syrupkonsistenz erlangt hat, etwas Orcin schon mit den Wasserdämpfen übergeht. Ist alles Wasser entfernt, so erhitzt man auf 286—290°, wobei das Orcin zu sieden beginnt und als farblose syrupdicke Flüssigkeit überdestilliert, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Das zuletzt Übergehende ist häufig etwas gelb gefärbt, kann indessen durch wiederholte Destillation vollkommen farblos und rein erhalten werden. Auf diese Weise lassen sich selbst die kleinsten Quantitäten leicht und schnell rein darstellen. Will man es gut kristallisiert erhalten, so wird das Destillat in wenig heißem Wasser gelöst, worauf es beim Erkalten in schönen regelmäßigen Kristallen anschießt. Unreines Orcin kristallisiert sehr schwer.

Schunck gewann Orcin aus Lecanorsäure, indem er diese mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet an einem warmen Orte hielt. In der Natur ist freies Orcin noch niemals nachgewiesen worden, es kann auch, seiner leichten Löslichkeit in Wasser wegen, als Spaltungsprodukt der Flechtensäuren sich im Freien nicht halten.

Orcin kristallisiert mit 1 Mol. Wasser in großen farblosen, widerlich süß schmeckenden Prismen, die bei 56—57° schmelzen

und dabei Wasser verlieren. Im entwässerten Zustande schmilzt es nach Neville und Winter bei 106,5—108°, nach Hesse bei 100—101° und destilliert unter gewöhnlichem Druck nahezu unzersetzt bei 287°. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther sowie in Benzol, dem es von Wasser entzogen wird. An der Luft färbt es sich rötlich, mit Chlorkalklösung purpurrot, mit Vanillinsalzsäure (Vanillin in konzentrierter Salzsäure gelöst) nach Waage (Chem. Zentralbl. 1890, II, 1017) rot, ohne daß Lösung erfolgt; gegen Vanillinschwefelsäure sich nach Ronceray (Bull. scienc. Pharm. 6, 133) ebenso verhaltend.

Die alkalische Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Chloroform purpurn und fluoresziert ausgesprochen grün (es ist Homofluorescein $C_{23}H_{18}O_5$ entstanden).

In einer Lösung von basisch-essigsaurem Blei erzeugt Orcin einen weißen Niederschlag von basischem Orcinblei. In ammoniakalischer Lösung der Luft ausgesetzt, geht, wie zuerst Robiquet zeigte, das Orcin unter Aufnahme von Ammoniak und Sauerstoff in Orcein über, eine braunrote Substanz, die in Wasser und Äther wenig, in Alkohol leicht und mit scharlachroter Farbe löslich ist. Wässrige Alkalien lösen das Orcein mit purpurner, Ammoniak mit violetter Farbe. Durch Essigsäure wird es aus diesen Lösungen gefällt.

Neutrale Salze der schweren Metalle erzeugen in der alkalischen Orceinlösung rote Metalllacke, das Kupfersalz ist purpurbraun, das Silbersalz dunkelviolett. Nach Gerhard und Laurent besitzt das Orcein die Formel $C_{14}H_7NO_6$.

Zulkowski und Peters gewannen bei zweimonatlichem Stehenlassen von reinem kristallisierten Orcin über Ammoniak drei verschiedene Farbstoffe:

a) Orcein $C_{28}H_{24}N_2O_7$ ($= 4C_7H_8O_2 + 2NH_3 + O_6 - 7H_2O$). Es stellt ein braunes Pulver dar, aus wässrigem Alkohol schießt es in mikroskopischen Kriställchen an. Unlöslich in Wasser, löst es sich in Alkohol, Äther und Essigsäure. Die alkoholische Lösung ist karminrot und färbt sich durch Ammoniak, Alkalien und Alkalikarbonate blauviolett. Die Ausbeute beträgt 50% des verwendeten Orcins.

b) Einen gelben kristallinischen Farbstoff $C_{21}H_{19}NO_5$ ($= C_7H_8O_2 + NH_3 - 4H_2O$), der in kochendem Wasser, in Alkohol und Äther mit gelber Farbe löslich ist.

c) Einen amorphen lackmusartigen Farbstoff, unlöslich in Alkohol.

Die Bildung der drei Farbstoffe erfolgt schon binnen drei Tagen, wenn man 100 Teile kristallisiertes Orcin mit 27,3 Teilen wässrigem Ammoniak (von 23% NH_3) und 1197 Teilen Wasserstoffsuperoxyd von 3% stehen läßt. Der Niederschlag wird abgesaugt und schwach angesäuert; hierbei bleibt Orcein in Lösung, während $C_{21}H_{19}NO_6$ in Lösung geht. Äther entzieht dem Orcein letztere Verbindung vollständig.

2. Das Betaorcin oder Paraxylorcin $C_8H_{10}O_2$ ($CH_3 \cdot OH \cdot CH_3 \cdot OH = 1 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5$), von Stenhouse und Groves I Betorcinol genannt, zuerst von Stenhouse I, 104 dargestellt, läßt sich aus den betreffenden Flechtensäuren entweder durch Kochen derselben mit Barytwasser resp. Kalkmilch oder auch durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Zeisel[1]) erhalten.

Wählt man Kochen der Flechtensäuren mit Barytwasser oder Kalkmilch, so muß dies möglichst bei Luftabschluß geschehen, da Betaorcin in alkalischer Lösung rasch oxydiert wird. Die Lösung wird durch ein Vakuumfilter in die zur Neutralisation nötige Menge verdünnter Salzsäure filtriert, dann mit Essigsäure stark sauer gemacht und eingedampft. Das ausgeschiedene Betaorcin löst man in 50 Teilen heißen Benzols und engt die filtrierte Lösung ein. Die sich ausscheidenden bräunlichen Kristalle werden zur weiteren Reinigung mit Benzol gewaschen und ein- bis zweimal aus kochendem Wasser umkristallisiert.

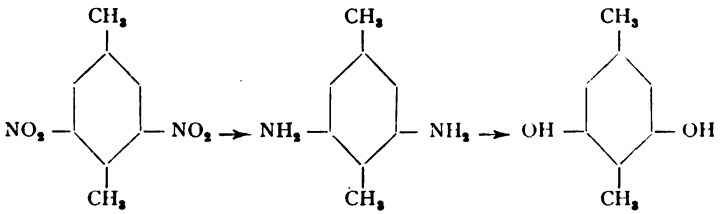
Eigenschaften: Das Betaorcin kristallisiert in großen, farblosen tetragonalen Kristallen von schwach süßem Geschmack und neutraler Reaktion. Es schmilzt bei 163° und siedet bei 277–282° (v. Kostanecki); es sublimiert unzersetzt in weißen Nadeln. In kochendem Wasser reichlich, in kaltem weniger reichlich löslich, wird es von Alkohol und Äther ebenfalls reichlich gelöst. Einer wässrigen Lösung wird durch Äther alles Betaorcin entzogen. Mit Ammoniak übergossen färbt es sich an der Luft rasch lichtrot, beim Verdunsten dieser Lösung erhält man ein rotbraunes Pulver. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchloridspuren dunkelviolett und gibt mit Bleiessig eine weiße Fällung.

Durch Chlorkalk wird Betaorcin karmoisinrot, nicht purpurrot wie Orcin. Erhitzt man es mit verdünnter Natron-

[1]) Über ein Verfahren zum quantitativen Nachweis von Methoxyl. Sitzungs.-Ber. d. mathem.-phys. Klasse d. Wiener Akademie. Bd. XCII, II. Abt. 1885, S. 1431—1438.

lauge und Chloroform, so entsteht nach v. Kostanecki eine tiefrote Färbung mit grüner Fluoreszenz (ähnlich der Homoflluorescein-Reaktion des Orcins). In Vanillin-Salzsäure löst sich Betaorcin mit blutroter Farbe (Hesse XVIII, 500).

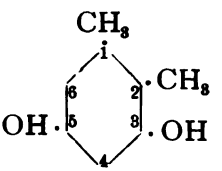
Durch die von v. Kostanecki ausgeführte Synthese ist der Aufbau des Betaorcins genau bekannt. Es entsteht, wenn im m-Dinitro-para-Xylol die zwei Nitrogruppen sukzessive durch Hydroxyl ersetzt werden.



m-Dinitro-p-Xylol

Betaorcin
1,4 — Dimethyl-phendiol — 3,5
oder
m-Dioxy-p-Xylol.

3. Das Dimethylphendiol (1·2) (3·5)



$C_8H_{10}O_2$ erhielt Simon II, 460 durch Spaltung der Cetrarsäure mit Natronlauge und Zinkstaub. Es kristallisiert aus heißem Wasser in sehr langen farblosen, sechsseitigen Prismen, die beim Trocknen über Schwefelsäure ihren Glanz verlieren und nun bei 135—136° schmelzen. Die wässrige Lösung gibt eine schwache bläuliche Fichtenspanreaktion, färbt sich mit wenig Eisenchlorid indigblau, wird nach Zusatz von Ammoniak allmählich rot, gibt mit Natronlauge und Chloroform Homofluoresceinreaktion (grüne Fluoreszenz). Chlorkalklösung färbt rot, ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte reduziert.

4. Die Orsellinsäure

$$C_8H_8O_4 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup CH = C \cdot OH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown CH - C \cdot OH \diagup\!\!\diagup \end{matrix} COOH$$

die nach Henrich I, 1406 aufzufassen ist als 4,6 Dioxy-o-Toluylsäure, läßt sich nach Stenhouse I, 61 aus dem

Erythrin durch vorsichtiges Kochen mit Barytwasser, nach Zopf IX, 335 aus der Gyrophorsäure durch mehrstündiges Kochen mit absolutem Alkohol, nach Hesse IX, 265 aus Lecanorsäure durch kurzes Erhitzen mit Eisessig erhalten.

Die Orsellinsäure kristallisiert aus Alkohol in Rhomboedern, aus verdünnter heißer Essigsäure in langen Nadeln und schmilzt bei 176° unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Orcin. Sie besitzt nach Schumacher I, 22 elektrische Leitfähigkeit, entsprechend der Gegenwart einer Carboxylgruppe. In heißem Wasser ist sie sehr leicht, in kaltem schwer, in Alkohol leicht, in Eisessig und in Äther ziemlich leicht, in Benzol sehr schwer löslich. Durch Chlorkalklösung wird die feste Säure blutrot und die Färbung geht nachträglich nicht ins Blaue über. Durch Baryumsuperoxydhydrat wird die Säure nicht blau oder blaugrün. Die ammoniakalische Lösung wird an der Luft purpurrot.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid violett. Verdünnte Kalilauge löst ohne Gelbfärbung; beim Erhitzen der Lösung entsteht Orcin und Kohlensäure, die rote Lösung fluoresziert auf Zusatz von Chloroform grün. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser spaltet sich die Säure ebenfalls in Orcin und Kohlensäure. In der Natur ist freie Orsellinsäure noch nicht gefunden.

Werden die obengenannten Flechtensäuren (Erythrin, Erythrinsäure, Lecanorsäure, Gyrophorsäure) anhaltend mit Alkoholen gekocht oder im geschlossenen Rohr bei 150° mit solchen erhitzt, so entstehen die betreffenden Ester der Orsellinsäure. (Durch Erhitzen der Orsellinsäure selbst mit Alkoholen kann man sie nicht erhalten.)

Der Methylester der Orsellinsäure stellt, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, farblose winzige rhombische Blättchen dar, die bei 138° schmelzen, in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich sind. Die alkoholische Lösung wird durch Spuren von Eisenchlorid purpurviolett, durch wenig Chlorkalk purpurrot. Mit Atrarsäure (Betaorcinolcarbonsäuremethylester) zeigt er im Schmelzpunkt und der Chlorkalkreaktion sowie in den Lösungsverhältnissen viel Ähnlichkeit.

Der Äthylester der Orsellinsäure wird aus Alkohol in stark glänzenden flachen Prismen erhalten, deren zwei große

Flächen rhombisch sind. Der spitze Winkel des Rhombus beträgt etwa 60°. Mitunter ist die Spitze abgeschnitten. Beim langsamen Auskristallisieren aus Benzol tritt die Tafelform der Prismen mehr oder weniger zurück. Die Substanz schmilzt bei 131—132°, beim Erkalten in rhombischen Täfelchen wieder auskristallisierend.

In heißem Wasser ist der Körper reichlich löslich, fällt aber beim Erkalten zum größten Teil wieder aus. Äther, Alkohol und Eisessig lösen leicht, Benzol und Chloroform in der Kälte schwer, beim Kochen mäßig reichlich, heißes Ligroïn sehr schwer. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und wird durch Spuren von Eisenchlorid violett. Beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge entsteht Orcin. Mit Chlorkalklösung erhält man purpurne Färbung.

Innerhalb der Unterreihe der Orcinderivate lassen sich mehrere Gruppen unterscheiden:

1. Die Orsellinsäuregruppe, deren Vertreter durch Chlorkalklösung rot werden und bei gewisser Behandlung Orsellinsäure liefern.

2. Die Olivetorsäuregruppe, deren Vertreter durch Chlorkalk ebenfalls rot werden, aber keine Orsellinsäure geben.

3. Die Evernsäure-Gruppe, deren Vertreter durch Chlorkalk sich nicht röten und bei der Spaltung Everninsäure liefern.

4. Die Psoromsäure-Gruppe, deren Vertreter durch Chlorkalk sich ebenfalls nicht röten und beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure zersetzt werden in der Weise, daß rostrote durch Wasser ausfällbare Produkte entstehen.

5. Die Atranoringruppe, deren Vertreter durch Chlorkalk nicht rot werden, aber bei der Spaltung durch Chlorkalk sich rötende Produkte liefern. Durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure werden keine rostroten durch Wasser fällbaren Zersetzungsprodukte gebildet.

Ich brauche wohl kaum zu betonen, daß auch diese Gruppenbildungen nur provisorischen Charakter haben und lediglich dem praktischen Zwecke dienen sollen, dem Benutzer dieses Buches die Orientierung über die zahlreichen Orcinderivate in etwas zu erleichtern. Den Wert von natürlichen Gruppen wollen sie also, mit Ausnahme vielleicht der Orsellinsäure-Gruppe, keinesfalls beanspruchen.

I. Orsellinsäure-Gruppe.

Durch Chlorkalk rot werdende Verbindungen, welche als Spaltungsprodukt Orsellinsäure liefern.

A. Die Rotfärbung durch Chlorkalklösung geht nicht in Blau über. Mit Barytwasser keine Blaufärbung.

Lecanorsäure	$C_{16}H_{14}O_7$	166—167°
Gyrophorsäure	$C_{16}H_{14}O_7$	202—203°
Erythrin	$C_{20}H_{22}O_{10}$	148°
Erythrinsäure	$C_{20}H_{22}O_{10}$	148°
Betaerythrin	$C_{21}H_{24}O_{10}$	115—116°

B. Die Rotfärbung durch Chlorkalk geht in Blau über. Mit Barytwasser Blaufärbung.

Diploschistessäure	$C_{15}H_{16}O_7$	165°
Patellarsäure	$C_{17}H_{20}O_{10}$	bitter Smp.?

Lecanorsäure (Schunck 1842).

Syn.: Lecanorin Schunck II; Orseillsäure verschiedener Autoren; Betaorsellsäure Stenhouse; Parmelialsäure Zopf VII. 279; die Sordidasäure Hesses VI, 364; XI, 500 ist nach Zopf XXII, 98 nicht mit Lecanorsäure identisch, sondern stellt Diploschistessäure dar.

Lit.: Schunck I, II, III; Rochleder und Heldt I; Stenhouse I; Strecker I; Gerhardt und Laurent I; O. Hesse IX, 264. 270; XI, 472. 473. 498. 500. 557; VII a 24—29; XIII, 452. 453. 456; XVII. 482. 483. 496. 500; Zopf VII, 278—282; X, 303. 317. 318. 319; XIII, 332; XIV, 122; XV, 41; XIX, 47.

Vorkommen:

Graphideen:
- *Pachnolepia decussata* (Flotow) Zopf XIV, 122.
- *Leprantha impolita* (Ehrh.) „ XIX, 47.
- *Roccella tinctoria* (L.), *canariensis* Darbish., *portentosa* Montg., *sinensis* Nyl. nach Hesse IX, 264. 270.
- *Pertusaria lactea* Nyl. Zopf XV, 41.

Lecanoreen:
- *Diploschistes cretaceus* (Mass.) Zopf VII, 282.
- „ *scruposus* (L.) enthält, entgegen der Angabe von Hesse XI, 498; XVII, 496 keine Lecanorsäure, desgleichen ist.
- *D. bryophilus* (Ehrh.) entgegen Hesse XIV, 550. } nach Zopf frei von Lecanorsäure.
- „ *arenarius* (Schaer.) Hesse XIII, 472 }
- *Ochrolechia tartarea* (L.) enthält, entgegen dem Schunck'schen Befunde, nach Zopf keine Lecanorsäure.
- *Ochrolechia parella* (L.) wurde von Hesse XV, 562 im Gegensatz zu Schuncks Angabe, lecanorsäurefrei befunden, was ich bestätigen kann.

Parmeliaceen:
- *Parmelia scortea* (Ach.) Zopf VII, 279; X, 319.
- „ *Borreri* (Turn.) „ XIII, 332.
- „ *marginata* (Stein) Zopf.
- „ *tinctorum* Despr. Hesse XIII, 456; XVI, 45.
- „ *verruculifera* Nyl. Zopf X, 318.
- „ *fuliginosa* Fr. var. *ferruginascens* Zopf X, 317.[1])
- „ *subaurifera* Nyl. nach meinen neueren Beobachtungen.

Lecideen: *Psora ostreata* (Hoffm.) Zopf X, 304.

Darstellung: Man zieht die Flechten mit Äther aus, destilliert die Hauptmenge des Lösungsmittels ab, wäscht die filtrierte Lösung im Scheidetrichter mit sehr verdünntem wässrigen Natriumbikarbonat und fällt die Waschflüssigkeit mit Salzsäure aus. Der ausgewaschene Niederschlag wird schließlich wiederholt aus heißem Benzol, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, umkristallisiert.

Zusammensetzung: Stenhouse fand die Säure nach $C_{16}H_{16}O_7$ zusammengesetzt, während Gerhardt sowie Hesse für die wasserfreie Säure $C_{16}H_{14}O_7$ fanden.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7$	Hesse IX, 265		
		I	II	III
C	60,35	60,10	60,81	60,30
H	4,40	4,42	4,44	4,44

Die aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Säure enthält, wie schon Schunck fand, 1 Mol. Kristallwasser, das bei 100" entweicht.

Eigenschaften: Aus Äther, wie aus Alkohol erhalten stellt sie feine weiße Nädelchen dar, die gewöhnlich zu kleinen Rosetten vereinigt sind und weder Geschmack noch Geruch besitzen. In heißem Alkohol ist sie leicht und reichlich löslich, in heißem Äther weniger leicht. (Nach Schunck löst sie sich in 15 Teilen kochendem und 150 Teilen kaltem 80proz. Weingeist, sowie in 80 Teilen kalten Äthers). Heiße Essigsäure, die ebenfalls leicht löst, darf nach Hesse nicht zum Umkristallisieren verwendet werden, da der Körper leicht

[1]) Die Behauptung von Hesse XIII, 453, daß *P. sorediata* (Ach.) Lecanorsäure enthält, ist nach Zopf XIV, 132 falsch, ebenso ist die Angabe von Hesse IX, 264, wonach *P. perlata* (Ach.) diese Säure erzeuge, nach Zopf VII b 281 unrichtig.

teilweise Zersetzung erfährt. Der Schmelzpunkt liegt nach O. Hesse bei 166°, nach Zopf bei 165—167°. (Die frühere Angabe, nach der der Schmelzpunkt 153° betrüge, hat Hesse zurückgenommen.)

Die alkoholische Lösung rötet sich mit Lakmus, wird durch Chlorkalk blutrot und durch Eisenchlorid-Spuren purpurrot. Auch die feste Substanz nimmt beim Betupfen mit Chlorkalklösung blutrote Farbe an, die nicht in Blau übergeht.

Durch Barytwasser oder Baryumsuperoxydhydrat wird die feste Substanz weder blau noch blaugrün. Sie reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

Salze.

Das Kaliumsalz $C_{16}H_{13}O_7K + H_2O$ nach Hesse IX, 266 wird erhalten, wenn man die ätherische Lösung der Lecanorsäure mit einer wässrigen Lösung von doppeltkohlensaurem Kalium ausschüttelt. Nimmt man diese Lösung nicht zu schwach, so scheidet sich das Kaliumsalz alsbald in kristallisiertem Zustande ab. Man sammelt es auf dem Absaugefilter, wäscht es mit Wasser zur Entfernung des überschüssigen Kaliumbikarbonats und kristallisiert es zur weiteren Reinigung aus heißem Alkohol um. Das Kaliumsalz ist leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser und reagiert in der wässrigen Lösung neutral.

Im Gegensatz zum Kaliumsalz ist das Natriumsalz nach Zopf in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz $(C_{16}H_{13}O_7)_2Ba + 5H_2O$ nach Hesse IX, 267 wird erhalten, indem man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit einer Lösung von Chlorbaryum versetzt. Es stellt farblose Nädelchen dar, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Das Calciumsalz $(C_{16}H_{13}O_7)_2Ca + 4H_2O$ nach Hesse IX, 267 wird erhalten, indem man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt. Es bildet eine farblose kristallinische Masse, die ebenfalls in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich erscheint.

Das Silbersalz wird erhalten durch Ausfällen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat, stellt einen weißen flockigen Niederschlag dar, der bald dunkel wird.

Das Bleisalz, durch Zufügung von Bleizuckerlösung zur Lösung des Kaliumsalzes gewonnen, ist weiß, flockig, amorph und läßt sich mit kaltem Wasser auswaschen.

Das Kupfersalz bildet einen schön grünen, flockigen, amorphen in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Spaltungsprodukte.

1. Beim Kochen mit Wasser entsteht nach Schunck anfänglich nur Orsellinsäure nach der Formel $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2\,C_8H_8O_4$, bei andauerndem Kochen wird letztere dann weiter in Orcin und Kohlensäure gespalten.

2. Beim Kochen mit Lösungen der Ätzalkalien, sowie der alkalischen Erden treten nach Schunck, Rochleder und Heldt, Strecker die nämlichen Zersetzungen ein, nur rascher und vollständiger wie bei Anwendung von kochendem Wasser.

3. Behandelt man die Lecanorsäure mit Salpetersäure, so entsteht viel Oxalsäure, nach Schunck, Rochleder und Heldt.

4. Mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet verwandelt sich die Lecanorsäure an einem warmen Orte vollständig in Orcin (nach Schunck).

5. Durch mehrstündiges Kochen der Lecanorsäure mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler erhält man, wie schon Schunck zeigte, den Äthylester der Orsellinsäure, sowie Orcin und Kohlensäure. Auch durch $^3/_4$stündiges Erhitzen der Säure mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr bei 150° wird der Ester erhalten.

6. Durch mehrstündiges Kochen der Lecanorsäure mit viel Methylalkohol am Rückflußkühler, sowie durch einstündiges Erhitzen der Säure im geschlossenen Rohr mit Methylalkohol bei 150° (z. B. 0,5 g Lecanorsäure mit 5 ccm Methylalkohol) entsteht der Methylester der Orsellinsäure nebst Orcin und Kohlensäure, oder auch ohne Orcin.

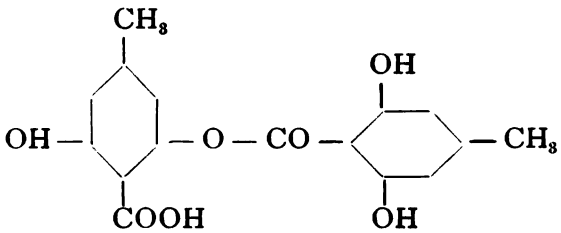
7. Durch längeres Kochen mit Eisessig wird nach Hesse IX, 265 ebenfalls eine Spaltung der Säure in Orsellinsäure bewirkt.

Auf Grund aller vorstehenden Spaltungsergebnisse ist die Lecanorsäure aufzufassen als Di-Orsellinsäure:

Orsellinsäure $C_6H_2 \cdot COOH \cdot CH_3 \cdot (OH)_2$

Lecanorsäure $O\begin{cases} C_6H_2 \cdot COOH \cdot CH_3 \cdot OH \\ C_6H_2 \cdot COOH \cdot CH_3 \cdot OH \end{cases}$

Die Konstitution wird nach Rupe I, 151 vielleicht durch folgendes Schema ausgedrückt:



Gehalt: Besonders große Mengen von Lecanorsäure führen nach Zopf: *Parmelia fuliginosa* Fr. ($7^1/_2$ %) *P. Borreri* (Turn.) ($5^1/_2$ %), nach Hesse XIII, 456 enthält Parmelia coralloides (Mey u. Flot.) sogar $23^1/_2$ %, aus *Psora ostreata* (Hoffm.) erhielt ich $2^1/_2$ %, aus *P. scortea* Ach. 3 %.

Sitz: Bei allen denjenigen Flechten, welche eine deutliche Differenzierung in Rinde und Mark zeigen, ist die Lecanorsäure im Mark abgelagert, wie man mittelst der Chlorkalkreaktion nachweisen kann.

Gyrophorsäure (Stenhouse 1849).

Lit.: J. Stenhouse II, 218–225. Zopf IX, 332. 337. 339; XIII, 324. 326; XIV, 129. 141; XX, 61. O. Hesse XI, 476; XIII, 463. 467; XIV, 545; XVI, 59.

Vorkommen in:

Umbilicarieen:
- *Umbilicaria pustulata* (L.) Stenhouse II, 218; bestätigt von Zopf IX, 332.
- *Gyrophora proboscidea* (L.) Zopf IX, 336.
- „ *hirsuta* Ach. „ IX, 337.
- „ *deusta* (L.) „ IX, 339.
- „ *vellea* (L.) „ XIII, 323.
- „ *spodochroa* var. *depressa* Ach. Zopf XIII, 326.
- „ *polyphylla* (L.) Zopf XIV, 141.
- „ *polyrrhiza* (L.) „ XXI, 288.

Parmeliaceen:
- *Parmelia locarnensis* Zopf XXI, 129.
- „ *revoluta* Flörke Zopf XX, 61.

Lecanoreen	*Callopisma teicholytum* Ach. Hesse XIII, 467.
	Ochrolechia tartarea (L.) Stenhouse II, 223.
	„ *androgyna* (Hoffm.) Zopf XXI, 302.
	Pertusaria rupestris (DC.) var. *areolata* Fr. Hesse XVI, 59.
Lecideen	*Lecidea grisella* (Flörke) Hesse XIII, 473.
	Biatora granulosa (Ehrh.) Zopf XXII, 89.

Gewinnungsweise: Man zieht nach Stenhouse die mit kaltem Wasser aufgeweichten Thalli von *U. pustulata* mit Kalkmilch aus und fällt den filtrierten Auszug mit Salzsäure. Der gallertartige rotbraune Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und durch Dekantieren von Salzsäure befreit, abfiltriert und bei sehr gelinder Wärme getrocknet. Zur Entfernung einer grünen harzartigen Substanz zieht man die Masse mit schwachem heißen, aber nicht bis zum Kochen erhitzten Alkohol aus. Die weitere Reinigung geschieht durch wiederholtes Umkristallisieren des Rückstandes aus heißem Alkohol unter Beihilfe von Tierkohle; doch darf der Alkohol nicht bis zum Kochen erhitzt werden, da sich sonst die Substanz teilweise verändert, indem sie in den Äthylester der Orsellinsäure übergeht.

Zopf erhielt aus *U. pustulata* die Säure durch Ausziehen der zerkleinerten Flechte mit größeren Mengen von Äther, Abdestillieren des Lösungsmittels und Auswaschen des Rückstandes mit kleinen Mengen kalten Äthers. Das Umkristallisieren geschah aus nur schwach erwärmtem Alkohol.

Hesse zog die zerkleinerte Flechte mit Äther aus und wusch die Lösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbikarbonat, welche bald eine reichliche feine Kristallmasse abschied. Diese wurde mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren reichlich Gyrophorsäure, die durch Umkristallisieren aus heißem Aceton gereinigt wurde.

Eigenschaften: Die Gyrophorsäure bildet in Masse rein weiße, mikroskopisch kleine, bei langsamem Auskristallisieren aus Äther zu dichten kleinen Rosetten vereinigte, geruch- und geschmacklose Nädelchen und schmilzt nach Zopf bei 202—203°. Absoluter Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig lösen bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer, in der Wärme etwas besser, am besten

lösen immer noch erwärmter Alkohol oder Aceton. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne besondere Färbung. Natron- und Kalilauge lösen mit gelber Farbe, kohlensaure Alkalien in der Kälte schwer, in der Wärme besser.

Die alkoholische Lösung wird durch Lakmus gerötet, durch Spuren von Eisenchlorid violett, durch Chlorkalklösung blutrot. Auch die feste Säure nimmt mit Chlorkalklösung blutrote Farbe an. Übergießt man die Säure mit Ammoniak oder wässrigem kohlensauren Natron und läßt diese Stoffe mehrere Tage einwirken, so erhält man rubinrote Lösungen. Beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Kali- oder Natronlauge erhält man eine aus dem Gelben bald ins Rote übergehende Lösung, welche nach Zusatz eines Tropfens Chloroform und abermaligem Kochen namentlich beim Erkalten schön fluoresziert.

Elementaranalyse: Die bei 100° getrocknete Säure lieferte Hesse folgende Werte:

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	60,37	61,11	60,56	60,42
H	4,40	4,47	4,60	4,57

Die Gyrophorsäure ist demnach isomer der Lecanorsäure.

Salze.

Das Barytsalz wird nach Hesse erhalten, wenn man zu einer Auflösung der Säure in wässrigem Ammoniak Chlorbaryum zusetzt. Es bildet einen farblosen gelatinösen Niederschlag.

Nach Stenhouse gibt eine alkoholische Lösung der Gyrophorsäure mit einer alkoholischen Lösung von Bleizucker keinen Niederschlag, mit einer alkoholischen Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd jedoch bildet sie eine voluminöse Fällung.

Spaltungsprodukte.

1. Wird Gyrophorsäure 0,5 g mit 10 ccm Alkohol vier Stunden am Rückflußkühler gekocht, so entstehen nach Zopf IX, 332 neben etwas Harz Orsellinsäure und deren Äthylester.[1]) Wird das Gemisch in möglichst kleiner Menge

[1]) Von Stenhouse II, 222 fälschlich als Gyrophorsäure-Äthylester bezeichnet.

kochenden Wassers gelöst, so fällt beim Erkalten der Ester aus, während Orsellinsäure in Lösung bleibt.

Hesse XI, 477 stellte die Bildung der Orsellinsäure in Abrede, mußte aber schließlich XIII, 463 das Ergebnis Zopfs bestätigen.

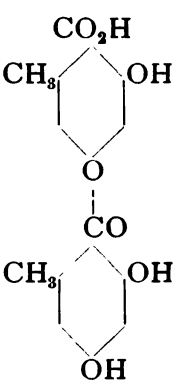
2. Wird Gyrophorsäure statt mit Äthylalkohol mit Methylalkohol in obiger Weise behandelt, so erhält man Orsellinsäure und deren Methylester. Bei sehr langem Kochen kann auch Orcin entstehen.

3. Durch halbstündiges Kochen der Gyrophorsäure mit Eisessig erhält man nach Hesse XIII, 462 nur Orsellinsäure.

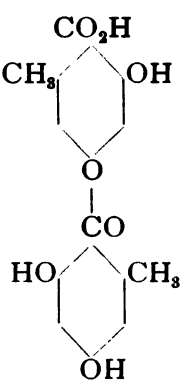
4. Beim Kochen mit sehr geringer Menge von Alkali entsteht nach Stenhouse II, 220 eine wasserlösliche farblose Säure, die nicht näher untersucht wurde.

5. Durch Kochen mit einem Überschuß von Kalilauge oder Barytwasser konnte Stenhouse II, 220 die Gyrophorsäure spalten in Orcin und Kohlensäure. Durch bloßes Lösen in kaltem Barytwasser wird die Säure nach Stenhouse nicht verändert.

Die Beziehungen der Gyrophorsäure zur Lecanorsäure meinte Hesse XIII, 464 durch folgendes Schema veranschaulichen zu dürfen:



Lecanorsäure.



Gyrophorsäure.

Erythrin (Heeren).

Lit.: Heeren I: Kane I; Schunck III, 69—78; Stenhouse I, 73—81; Strecker I, 111; Lamparter I, 134. 243; De Luynes I, 355; Hesse IX, 257. 261; VIIa, 29; XVIII, 134.

Vorkommen:

In *Roccella Montagnei* Bel. Hesse IX, 257.
„ „ *fuciformis* (L.) „ IX, 261.
„ „ *peruënsis* Kremph. Hesse IX, 261; XVIII, 136.
„ „ *phycopsis* (Ach.) „ XVIII, 134.

Darstellung: Man kocht die Flechten mit viel Äther aus, entsäuert den Auszug durch Waschen mit wässrigem Natriumbikarbonat und destilliert ihn bis auf ein kleines Volumen ab. Hierbei und beim Erkalten fällt das Erythrin aus. Die Reinigung wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther bewirkt.

Eigenschaften: Das Erythrin kristallisiert aus Äther in feinen farblosen Nädelchen, die bei 146–148° schmelzen, resp. im wasserfreien Zustande bei 148°. In heißem Äther schwer, in heißem Aceton und heißem Alkohol besser löslich, in heißem Wasser sehr wenig. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und wird durch Eisenchloridspuren weinrot, durch Chlorkalk blutrot. In wässrigem doppeltkohlensaurem Kali ist Erythrin unlöslich, in Kalilauge ohne Gelbfärbung löslich. Aus Äther wie aus verdünntem Alkohol kristallisiertes Erythrin enthält 1 Mol. Wasser, das bei 100° entweicht.

Zusammensetzung: Nach Hesse IX, 257 hat das bei 100° getrocknete Erythrin die Formel $C_{20}H_{22}O_{10}$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,84	56,96
H	5,21	5,25

Nach Juilard (I, 610) muß diese Formel verdoppelt werden, $C_{40}H_{44}O_{20}$ lauten.

Salze.

Nach Lamparter I, 253 läßt sich durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Bleizucker ein Bleisalz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_{10}Pb$ erhalten; aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bleiessig ein solches von der Formel $(C_{20}H_{17}O_{10})_2Pb_5$. Hesse VII a, 32 erhielt aus einer Lösung von Erythrin in Magnesia mit Bleizucker das amorphe Bleisalz $(C_{20}H_{19}O_{11})_2Pb_3 + 3H_2O$.

Spaltungsprodukte.

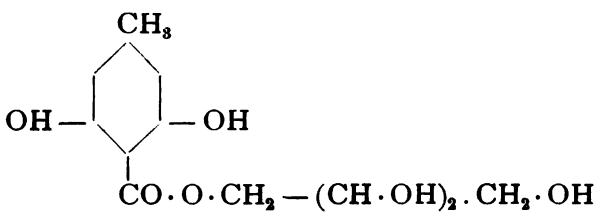
1. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser liefert das Erythrin nach Schunck III, 69 und 75 Pikroerythrin, sowie

Orsellinsäure. Ersteres bildet farblose Kristalle von starkem aber nicht unangenehm bitteren Geschmack. Aus Wasser umkristallisiert enthält es 3 Mol. Kristallwasser, verliert dieselben aber schon im Exsikkator und schmilzt jetzt wasserfrei bei 158°.

Es löst sich leicht in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Die alkoholische Lösung rötet schwach Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid rot. Im Probierrohr erhitzt gibt es ein Sublimat von Orcin. Wie schon Stenhouse angab, färbt es sich mit Chlorkalklösung blutrot. Seine ammoniakalische Lösung bildet bei Luftzutritt Orceïn.

Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser, schneller mit Baryt- oder Kalkwasser läßt sich nach Stenhouse I, 78 das Pikroerythrin spalten in Erythrit (Erythroglucin Stenhouse) Orcin und Kohlensäure. Das Pikroerythrin $C_{12}H_{16}O_7$ stellt also den Erythritester der Orsellinsäure dar.

Es würde nach Rupe I, 154 folgende Konstitution besitzen:



In Flechten ist freies Pikroerythrin bisher nicht nachgewiesen.

2. Im Probierglase erhitzt gibt das Erythrin nach Schunck III, 69 ein öliges, nach einiger Zeit kristallisierendes Sublimat von Orcin.

3. Beim Erhitzen des Erythrins mit Barytwasser entsteht, wie schon Stenhouse fand und Hesse X, 35 bestätigte, Orsellinsäure (Stenhouse nannte sie Erythrelinsäure), nach Hesse auch noch Pikroerythrin. Doch darf man das Kochen nicht zu lange fortsetzen.

4. Bei anhaltendem Kochen des Erythrins mit Methylalkohol am Rückflußkühler entsteht, wie Hesse zeigte, der Methylester der Orsellinsäure und Pikroerythrin.

5. Bei anhaltendem Kochen mit absolutem Äthylalkohol erhält man nach Heeren, Stenhouse, Schunck und Hesse den Äthylester der Orsellinsäure und Pikroerythrin.

6. Beim Erhitzen mit Amylalkohol entsteht nach Hesse der Amylester der Orsellinsäure und Pikroerythrin.

Auf Grund dieser Reaktionen hat de Luynes das Erythrin angesprochen als zweifach orsellinsauren Erythrit von der Formel:

$$O\begin{cases} C_6H_2 \cdot COOH \cdot CH_3 \cdot OH \cdot OC_4H_9O_3 \\ C_6H_2 \cdot COOH \cdot CH_3 \cdot OH \end{cases}$$

Hesse XVIII, 140, 141 dagegen faßt das Erythrin als den Erythritester der Lecanorsäure auf und gibt ihm die Formel

$C_4H_6(OH)_3 \cdot OCO \cdot C_6(CH_3)H_2(OH) \cdot O \cdot CO \cdot C_6(CH_3)H_2(OH)$.

Man vergleiche auch Hesse IX, 258 und XIII, 471.

Schließlich sei noch bemerkt, daß das Erythrin beim bloßen Lösen in Ammoniak, Kalilauge, Natronlauge, Baryum- oder Calciumhydroxyd nach Hesse XVIII, 140 sofort in Erythrinsäure übergeführt wird, was auch beim Lösen in heißem Eisessig und teilweise selbst beim Lösen in Aceton oder Alkohol geschehen soll.

Erythrinsäure (Hesse 1905).

Lit.: Hesse XIII, 470 (unter Erythrin) XVIII, 136.

Vorkommen: In *Aspicilia calcarea* (L.) var. *farinosa?* Die Bestimmung ist ganz unsicher.

Darstellung: Man entsäuert den ätherischen Auszug der Flechte durch Waschen mit wässrigem Kaliumbikarbonat und fällt die Waschflüssigkeit mit Salzsäure. Der Niederschlag wird in Äther gelöst und dieser abdestilliert. Hierbei kristallisiert die Erythrinsäure aus. Man reinigt sie durch Umkristallisieren aus verdünntem heißen Aceton, wobei farblose Nädelchen erhalten werden.

Eigenschaften: Schmilzt bei 146—148° nach Hesse, wie das Erythrin. Im Gegensatz zu letzterem ist es in Äther ziemlich leicht löslich; auch heißes Aceton löst leicht; desgleichen heißer Alkohol. Die alkoholische Lösung reagiert im Gegensatz zum Erythrin sauer und wird durch

Eisenchloridspuren weinrot, durch Chlorkalk blutrot. Der ätherischen Lösung läßt sich die Säure durch Kaliumbikarbonatlösung entziehen, was für die ätherische Lösung des Erythrins nicht der Fall ist.

Aus Äther erhaltene Erythrinsäure enthält nach Hesse 1 Mol. Wasser.

Elementaranalyse. Bei 100° getrocknet lieferte die Substanz folgende Werte:

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_{10}$:		Gefunden:
C	56,90	57,12
H	5,23	5,66

Sie ist also isomer mit Erythrin.

Spaltungsprodukte.

1. Wird Erythrinsäure am Rückflußkühler anhaltend mit Alkohol gekocht, so spaltet sie sich in Orsellinsäure, die mit dem Alkohol Orsellinsäure-Äthylester bildet, und Pikroerythrin (Hesse). Man trennt beide, indem man den Verdunstungsrückstand in Äther löst und diesen mit wässrigem Kaliumbikarbonat wäscht. Im Äther verbleibt jener Ester, während in die Waschflüssigkeit Pikroerythrin hineingeht und durch Ausfällen mit Salzsäure erhalten wird.

2. Beim Kochen der Erythrinsäure mit Barytwasser entsteht nach Hesse Kohlensäure, Orcin und Erythrit.

Hesse XVIII, 141 vermutet, daß die Erythrinsäure zusammengesetzt ist nach:

$$C_4H_6(OH)_3 \cdot O \cdot C_6(CH_3)H_2(OH) \cdot CO \cdot O \cdot C_6(CH_3)H_2(OH).$$

Beta-Erythrin (Lamparter 1864).

Lit.: Menschutkin I; Lamparter I.

Vorkommen: Von Menschutkin aus einer *Roccella* isoliert, die H. von Mohl als eine „verkümmerte" Form von *Roccella fuciformis* Ach. bestimmte.

Gewinnungsweise: Man zieht die Flechte mit kalter Kalkmilch aus und fällt den fiiltrierten Auszug mit verdünnter Schwefelsäure, wobei ein weißer gallertartiger Niederschlag entsteht. Sämtliche Operationen müssen möglichst schnell ausgeführt werden, damit sich die Substanz nicht zersetzt Den erhaltenen Niederschlag kristallisiert man zur Reinigung aus Alkohol um.

Eigenschaften: Das Betaerythrin bildet aus Weingeist erhalten ein weißes kristallinisches Pulver oder undeutlich kristallinische kugelige Apparate. Es verliert bei 100° Kristallwasser und schmilzt bei 115—116° unter starker Entwickelung von Kohlensäure. In Wasser ist sie fast unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich.

Spaltungsprodukte.

Durch längeres Kochen mit absolutem Alkohol entsteht Beta-Pikroerythrin $C_{13}H_{16}O_6$ und Orsellinsäureäthylester. Destilliert man den Alkohol ab und löst den Rückstand in kochendem Wasser, so scheidet sich der letztere Körper in farblosen, silberglänzenden Blättchen aus, während der erstere in Lösung bleibt. Nach dem Einengen zur Syrupkonsistenz kristallisiert er in Nadeln aus, die sich konzentrisch gruppieren. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther, reagieren schwach sauer und werden mit Chlorkalk rot. In der ammoniakalischen Lösung bewirkt Bleiessig einen weißen, salpetersaures Silber einen rötlichen Niederschlag, welcher beim Erwärmen metallisches Silber abscheidet.

Wird Beta-Pikroerythrin mit überschüssigem Barytwasser gekocht, so spaltet sich Kohlensäure ab. Den hierbei entstandenen kohlensauren Baryt filtriert man ab, behandelt das Filtrat zur Ausfällung überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und dampft es auf dem Wasserbade zur Syrupsdicke ein. Der ätherische Auszug dieses Rückstandes liefert beim Verdunsten eine gelbgefärbte, dickflüssige Masse, welche bei vorsichtigem Erhitzen ein Sublimat von Betaorcin liefert.

Lamparter gab dem Beta-Erythrin die Formel $C_{21}H_{24}O_{10}$. Es handelt sich hier um einen Körper, dessen Existenz in *Roccella fuciformis* recht zweifelhaft erscheint und der vielleicht ein bloßes Kunstprodukt darstellt.

Patellarsäure (Weigelt 1869).

Lit.: Weigelt I, non Zopf XVI, 74.

Vorkommen: Angeblich in einer als *Urceolaria scruposa* Ach. (*Patellaria scruposa* Hoffm.) bestimmten Flechte.

Darstellung: Weigelt übergoß 300—600 g Flechte mit dem $1^1/_2$fachen Volum Äther, filtrierte nach 24—48 Stunden den Auszug ab und ließ den Äther in flachen Kristallierschalen über einer niedrigen Wasserschicht freiwillig verdunsten. Durch Abspritzen der erhaltenen Kristallmasse mit Äther wurde sie von der Hauptmenge des Chlorophylls und Harzes befreit und durch dreimaliges Wiederholen jener Manipulationen gereinigt.

Eigenschaften: Aus Äther in Form einer mikrokristallinischen, aus verfilzten Nädelchen bestehenden schneeweißen Masse, welche ziemlich intensiv bitter schmeckt.

Unlöslich in Wasser sowie in Terpentinöl, schwer in Schwefelkohlenstoff, leicht, zumal in der Wärme in Methylalkohol, Äthyl- und Amylalkohol sowie in Äther und Chloroform. Aus Alkohol kristallisiert die Säure mit einem Stich ins Bräunliche, als Zeichen beginnender Zersetzung. Die alkoholische Lösung reagiert sauer, an der Luft wird sie, ähnlich der wässrigen Lösung, rasch gelb bis rot.

Die ammoniakalische Lösung ist zitronengelb bis gelbgrün, wird aber durch Bildung von Orcin oder Orcein bald rot. Aus der Lösung in konzentrierter Kalilauge scheiden sich auf Wasserzusatz weiße Flocken ab. Aus den kalischen Lösungen wird die Säure durch Salzsäure gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure löst unter Bräunung und Zersetzung. Brom wirkt heftig ein unter Bildung teils fester, teils flüssiger Substitutionsprodukte. Kalte konzentrierte Salpetersäure färbt blutrot.

Bringt man ein Kristallhäufchen der Patellarsäure unter dem Deckgläschen mit Barytwasser zusammen, so wird es nach vorausgegangener Gelbfärbung blauviolett und nach Lüften des Deckglases indigoblau. Mit Chlorkalk nimmt die Säure blutrote Färbung an; welche bald ins Gelbe- bis Rostbraune übergeht. Stark verdünntes Eisenchlorid färbt die trockne Säure hellblauviolett, konzentriertes dunkel purpurblau.

Zusammensetzung: Die Analysen Weigelts ergaben folgende Resultate:

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_{17}H_{20}O_{10}$	I	II	Mittel
C	53,12	52,91	52,74	52,82
H	5,20	5,70	5,42	5,56

Salze.

Das Ammoniaksalz erhielt Weigelt, indem er die Säure längere Zeit in einer Atmosphäre von trocknem Ammoniakgas beließ. Er stellte ferner das Kalk-, Baryt-, Zink-, Blei-, Kupfer- und Silbersalz dar, die, mit Ausnahme des Kupfersalzes, farblos sind und unbeständig erscheinen.

Spaltungsprodukte.

1. Wird die Säure längere Zeit mit Wasser gekocht, so zerfällt sie nach Weigelt teilweise in Orcin.

2. Durch kaltes Barytwasser wird sie mit violettblauer Farbe gelöst und dabei gespalten in Kohlensäure und in Betapatellarsäure. Man erhält letztere, wenn man den entstandenen kohlensauren Baryt abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure fällt. Die Betapatellarsäure ist nach Weigelt ein weißer Körper, der in Wasser besser löslich ist als Patellarsäure, in den übrigen Lösungsmitteln sich aber der Patellarsäure ähnlich verhält. Kalilauge sowie wässriges Ammoniak lösen ohne Färbung, die kalische Lösung wird erst nach längerer Zeit rot. Mit Chlorkalk entsteht eine ziegelrote bis blutrote Farbe, die ziemlich beständig ist. Eisenchlorid gibt eine violette Färbung. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Verfärbung. Beim Erwärmen damit entsteht Oxalsäure.

3. Durch Kochen mit Barytwasser erfährt nach Weigelt die Patellarsäure eine tiefer gehende Zersetzung unter Kohlensäureentwickelung, so daß Betapatellarsäure in der Lösung nicht vorhanden ist. Dieselbe wird an der Luft schnell rot; sie enthält Orcin. Das abgeschiedene Baryumsalz wurde abfiltriert, gewaschen und mit Essigsäure behandelt, wobei es sich bis auf einen geringen Rest — oxalsaures Baryum — löste. Die Flüssigkeit sonderte nach einigen Tagen schwarze humose Flocken ab.

4. Bei der trocknen Destillation entsteht ein Sublimat, in welchem Orcin und Oxalsäure vorhanden ist.

5. Beim Kochen mit Salpetersäure liefert die Patellarsäure Oxalsäure.

Gehalt: Weigelt erhielt aus der Flechte $2^1/_2$—3 % Patellarsäure.

Diploschistessäure (Zopf 1905).

Syn.: Patellarsäure Zopf X, 75. Sordidasäure Hesse VI, 364. Lecanorsäure Hesse XI, 499; XVI, 55.

Lit.: Zopf X, 75; XXII, 91—101.

Vorkommen in: *Diploschistes scruposus* (L.) Zopf XXII, 91.
„ *bryophilus* (Ehrh.) Zopf XXII, 101.

Darstellung: Man zieht erstere Flechte mit Äther aus, wäscht den Auszug mit wässrigem Natriumbikarbonat und fällt aus der Waschflüssigkeit die Säure durch Salzsäure. Den gewaschenen Niederschlag löst man in kleiner Menge warmen Acetons, fügt der Lösung tropfenweise heißes Wasser bis zur beginnenden Trübung zu und läßt auskristallisieren. Nachdem man das Verfahren dreimal wiederholt hat, behandelt man die Säure, um eine schwach gelblich-bräunliche Verunreinigung wegzuschaffen, wiederholt mit kleinen Mengen Chloroform.

Eigenschaften: Aus Benzol sehr langsam auskristallisiert, stellt die Säure kleine, sehr feste. aus feinsten farblosen Nädelchen resp. schmalen Blättchen bestehende sphärokristallartige Aggregate dar. Bei mehrtägigem Auskristallisieren aus Chloroform erhält man ein feines Pulver, dessen einzelne Körnchen als sehr winzige Sphärokristalle entgegentreten. Dagegen lassen sich bei sehr langsamem Auskristallisieren aus einer Lösung in 50proz. Alkohol größere rosettenartige Kristallaggregate erzielen, welche aus schmalen, dünnen rhombischen, an den Enden abgestutzten Blättchen bestehen (Fig. 26). Hin und wieder kommen auch Zwillinge vor. Die Auslöschungsschiefe beträgt ca. 5° (Zopf X, 75).

In kaltem absolutem Alkohol wie in kaltem Aceton äußerst leicht und reichlich, in Äther dagegen selbst beim Kochen schwer löslich. Kalter Eisessig löst schwer, heißer leicht. In kaltem Benzol und Chloroform löst sich fast gar nichts, in kochendem nur wenig. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren violett. In allen Alkalien, selbst auch in den Bikarbonaten, ist die Säure mit gelber Farbe löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne besondere Färbung. Bei 164—165° schmilzt sie unter starker Gasentwicklung zur farblosen Flüssigkeit.

Mit Chlorkalk gibt die Säure anfänglich Rotfärbung, doch geht diese bald in Violett, dann in Cyanblau bis

Indigoblau über. Am schönsten läßt sich die Umfärbung zum Blau beobachten, wenn man einer Kristallgruppe unter Deckglas Chlorkalklösung zufügt und bei schwacher Vergrößerung beobachtet. Sehr charakteristisch ist auch die cyanblaue Färbung, welche man bei Zusatz von Barytwasser zur festen Säure beobachtet, am besten unter Deckglas, um die Bildung von kohlensaurem Baryt zu vermeiden, der die Färbung natürlich weniger rein erscheinen läßt. Übrigens kann man beide Farbenreaktionen auch an dem im Kapillarröhrchen erhaltenen Schmelzprodukt beobachten.

Beim Kauen nicht zu minimaler Mengen zeigt die Diploschistessäure schwach bitteren Geschmack mit süßlichem Nachgeschmack.

Elementaranalyse: Die bei 100—110° getrocknete Säure gab folgende Werte:

	Berechnet für:		Gefunden:		
	$C_{15}H_{16}O_7$	$C_{18}H_{12}O_6$	I	II	Mittel
C	58,44	59,09	58,71	58,99	58,85
H	5,19	4,54	5,21	4,91	5,06

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Aceton ergab: M = 273,5 und 268,1.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_7$ M = 308 für $C_{18}H_{12}O_6$ M = 264.

Verhalten zu Eisessig: Beim Kochen von Diploschistessäure mit Eisessig am Rückflußkühler (0,4 g in 20 ccm Eisessig eine halbe Stunde) entsteht eine Substanz, die nach Versetzen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser, Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren desselben in feinen seidenglänzenden Nädelchen kristallisiert und bei 176—177° schmilzt, Mit Chlorkalk wird sie rot, nicht blau, auch durch Barytwasser nicht blau. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchloridspuren violett und rötet Lakmuspapier. Kocht man die Substanz mit verdünnter Kalilauge, so entsteht eine rötliche Lösung, die auf Zusatz von Chloroform grün fluoresziert. Nach allen diesen Eigenschaften, wie auch nach den Löslichkeitsverhältnissen stimmte die Substanz mit Orsellinsäure überein.

Verhalten zu Alkohol: Wird die Diploschistessäure mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr eine Stunde bei 155° erhitzt, so entsteht Kohlensäure und eine Substanz, die dem Äthylester der Orsellinsäure ähnlich, aber doch von

ihm sehr verschieden ist. Sie wird durch Eindunsten der Reaktionsflüssigkeit erhalten und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt, aus dem sie beim Erkalten in rhombischen Blättchen kristallisiert. Sie schmilzt bei etwa 130°, beim Erkalten wieder auskristallisierend. In kaltem Wasser ist sie schwer, in kochendem leichter, in Alkohol leicht löslich. Mit Barytwasser wird sie cyanblau, durch Chlorkalklösung erst rot, dann violett, schließlich cyanblau.

Verhalten zu Kalilauge: Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge gibt Diploschistessäure eine rötliche Lösung, die nach Zusatz von Chloroform grün fluoresziert, ein Zeichen, daß Orcin oder ein diesem verwandter Stoff entstanden ist.

Verhalten zu Barytwasser: Wird die Säure mit schwachem Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so geht sie nur teilweise in Lösung, während die Hauptmenge als unlösliche blaue Verbindung verbleibt. Aus der Lösung fällt Salzsäure unveränderte Diploschistessäure.

Sitz: Die Diploschistessäure wird in der Rinde der betreffenden Flechten abgeschieden, speziell auf der Grenze gegen die Algenzone hin, was man am besten durch die cyanblaue Färbung mit Barytwasser nachweist.

II. Olivetorsäure-Gruppe.

Durch Chlorkalk rot werdende Verbindungen, welche bei der Spaltung keine Orsellinsäure liefern.

A. Durch Barytwasser blaugrün werdend:

Olivetorsäure $C_{21}H_{26}O_7$ bitter 141—142° resp. 146—147°

B. Durch Barytwasser zitronengelb (nicht blau):

Alectorialsäure 175—176°

C. Durch Barytwasser weder blau noch blaugrün noch gelb werdend:

Perlatsäure	$C_{28}H_{30}O_{10}$	100—105°
Glabratsäure	$C_{24}H_{26}O_{11}$	175—176°
Porinsäure	$C_{22}H_{24}O_8$	218°
Olivaceasäure	$C_{17}H_{22}O_6$	138°
Olivaceïn	$C_{17}H_{22}O_6$	156°
Stictinin		160—161°
Santhomsäure	$C_{11}H_{14}O_4$	166°

Olivetorsäure (Zopf 1900).

Lit.: Zopf VIII, 303; XIII, 342; XVII, 110—115; XXIII; Hesse XVI, 48; Rave I.

Synonym: Erythrinsäure Zopf VIII, 303.

Vorkommen: In *Evernia (Pseudevernia) olivetorina* Zopf und *Parmelia olivetorum* Nyl.

Die Behauptung von Elenkin I und II, daß auch *Pseudevernia furfuracea* (L.), *ceratea* (Ach.) *isidiophora* Zopf und *soralifera* (Bitter) Olivetorsäure enthielten, ist unrichtig.

Darstellung: Man zieht je 50 g feinzerschnittener Flechte eine halbe Stunde lang mit kaltem absoluten Alkohol aus und filtriert den Auszug in das dreifache Volum destillierten Wassers. Der entstandene voluminöse weiße Niederschlag besteht weit überwiegend aus Olivetorsäure. Man trocknet sie, nimmt mit wenig kaltem Äther auf, wobei ein amorpher Körper zurückbleibt, läßt den Äther verdunsten und kristallisiert den Rückstand wiederholt aus kochendem Benzol um.

Oder man kocht je 30 g der Flechte mit je einem Liter Äther aus, destilliert von den vereinigten Auszügen den Äther bis auf ein geringes Volum ab, entfernt die hierbei ausfallende Atranorsäure durch Abfiltrieren und läßt das Filtrat eindunsten. Der Rückstand besteht aus Olivetorsäure, verunreinigt durch grüne Schmieren und Reste von Atranorsäure. Durch mehrmals wiederholtes Umkristallisieren aus viel kochendem Benzol wird die Olivetorsäure völlig rein.

Oder man destilliert die vereinigten ätherischen Auszüge auf eine kleine Menge ab, wäscht diese im Scheidetrichter wiederholt mit wässrigem Natriumbikarbonat und fällt die filtrierte Waschflüssigkeit sofort mit Salzsäure. Den gewaschenen und getrockneten Niederschlag löst man in wenig absolutem Alkohol und fügt dieser Lösung das dreifache Volum heißen Wassers zu. Es scheiden sich auf dem Boden des Gefäßes dunkelbraune ölige Massen ab, während in der darüber stehenden Flüssigkeit die Olivetorsäure auskristallisiert, einen förmlichen Brei bildend, der in passender Weise herausgenommen und auf dem Absaugefilter gesammelt wird. Durch viermalige Wiederholung dieses Verfahrens wird die Olivetorsäure rein erhalten.

Eigenschaften: Aus schwachem Alkohol kristallisiert die Säure in feinen seideglänzenden, auf dem Absaugefilter

sich asbestartig verfilzenden Nädelchen, aus Benzol in winzigen festen Sphärokriställchen oder halbkugeligen Polstern.

Die schönsten Kristalle erhält man aus heißer Essigsäure (1 Teil Eisessig, 1 Teil Wasser), zumal wenn noch braune Schmieren zugegen sind. Bei allmählichem Erkalten und mehrtägigem Stehen der Lösung fallen sie als kleine zu Rosetten vereinigte Platten aus. Die breiten Flächen haben gestreckt-rhombische Gestalt. Der stumpfe Winkel beträgt 102°. Die schmalen randlichen Flächen stehen zu den breiten Flächen schief. Auf der breiten Fläche liegen die Auslöschungen parallel und senkrecht zur Längsrichtung des Kristalls. Im konvergenten Licht zeigen dickere Platten Achsenbilder, welche auf optische Zweiachsigkeit deuten (P. Rave). Die Olivetorsäure schmeckt nach Rave, was ich bestätigen kann, stark bitter. Der Schmelzpunkt liegt nach Zopf bei 141—142° (aus Benzol) resp. bei 146—147° (aus Alkohol oder Essigsäure). In Äther, absolutem Alkohol und Aceton ist die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr reichlich löslich, desgleichen in heißem 60 proz. Alkohol in kaltem Chloroform löst sie sich schwer, in kochendem; etwas leichter, in kaltem Benzol sehr schwer, in heißer verdünnter Essigsäure leicht, in kalter schwer.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid violett.

Verdünnte Kali- oder Natronlauge lösen leicht mit gelber, bald dunkler werdender Farbe, in Sodalösung, sowie doppeltkohlensaurem Kali oder Natron ist die Säure ebenfalls löslich und wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure gefällt.

Die Kristalle färben sich mit einer wässrigen Lösung von Baryumsuperoxyd erst intensiv zitronengelb, dann allmählich spangrün. Durch Chlorkalklösung werden sie blutrot.

Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge erhält man eine rötliche Lösung, die nach Zusatz eines Tropfens Chloroform deutlicher rot wird und grün fluoresziert (Homofluoresceïnreaktion).

Elementaranalyse: Die von Zopf XIII, 344 mitgeteilten Verbrennungsresultate lauten:

	Berechnet für:	Gefunden:			
	$C_{27}H_{36}O_8$	I	II	III	Mittel
C	66,39	65,97	65,97	65,93	65,96
H	7,37	7,36	7,04	7,21	7,20

Hesse XVI, 49 dagegen, der nur eine einzige Verbrennung mit einem anscheinend gut gereinigten Präparat ausführte, das übrigens aus *Parmelia olivetorum* stammte, erhielt als Ergebnis:

Berechnet für $C_{21}H_{26}O_7$:		Gefunden:
C	64,57	64,54
H	6,71	6,97

Wird $^1/_2$ g Olivetorsäure mit 5 ccm Methylalkohol im geschlossenen Rohre eine Stunde lang bei 150° erhitzt, so tritt nach Zopf eine Spaltung ein in eine neue Säure, die Olivetorinsäure und in Kohlensäure, welche beim Aufblasen des Rohres entweicht. Daneben bildet sich etwas rotbräunliches Harz.

Beim Einengen der Reaktionsflüssigkeit erhält man einen dunkelrotbraunen Syrup, der binnen 24 Stunden zu einem Kristallbrei erstarrt. Er besteht aus winzigen rechteckigen farblosen Täfelchen, die sich von der schwierigen Beimengung durch Ausstreichen auf der Tonplatte zum Teil befreien ließen. Die Substanz konnte nicht vollständig gereinigt werden. Sie sinterte von 65° ab und schmolz bei 88°. In Wasser ist sie nicht, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich.

Sie stellt eine ächte Säure dar, die aus kohlensauren Alkalien Kohlensäure austreibt. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Spuren von Eisenchlorid purpurviolett.

Chlorkalklösung färbt die Olivetorinsäure blutrot, eine wässrige Lösung von Baryumsuperoxydhydrat gelb, dann spangrün.

Perlatsäure (Hesse 1904).

Lit.: O. Hesse XVII, 483—490.

Vorkommen: In *Parmelia perlata* (L.) Ach. nach Hesses sehr zweifelhafter Angabe.

Darstellung: Man zieht die Flechte mit Äther aus, wäscht den Auszug mit wässrigem Kaliumbikarbonat und fällt die Waschflüssigkeit mit Salzsäure aus. Der Niederschlag wird mit Äther aufgenommen. Beim Abdestillieren kristallisiert Perlatsäure aus. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus heißem verdünnten Alkohol.

Eigenschaften: Farblose kleine Kristalle, welche Kristallwasser enthalten, das erst bei 110° vollständig entweicht,

wobei die Säure zu einem beim Erkalten fest erscheinenden Firnis wird. Beim langsamen Erhitzen schmilzt die Säure bei 100—105°, bei raschem bei 125—130° unter Gasentwickelung. Ziemlich leicht löslich in Äther und heißem Eisessig, weniger in kaltem, in Aceton und Alkohol. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch wenig Chlorkalk rot, durch wenig Eisenchlorid dunkelblau. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne besondere Färbung, beim Erwärmen wird die Lösung grünlich-braun. In Alkalien ist die Säure leicht löslich.

Elementaranalyse: Bei der Verbrennung der lufttrockenen (kristallisierten wasserhaltigen) Säure ergaben sich folgende Werte:

Berechnet für $C_{28}H_{30}O_{10} + 2\,H_2O$:		Gefunden:
$2\,H_2O$	6,41	6,25
C	59,75	59,83
H	6,09	6,24

Die Titration der Säure in alkoholischer Lösung ergab M = 563,5, im Mittel berechnet M = 562,3.

Die bei 115° geschmolzene wasserfreie Säure ergab:

Berechnet für $C_{27}H_{27}O_9 . OCH_3$:		Gefunden:	
C	63,84	64,02	64,00
H	5,74	5,85	5,92
OCH_3	5,89	—	5,85

Salze.

Das Kaliumsalz $C_{28}H_{29}O_{10}K + 2\,H_2O$ wird durch Zusatz von äquivalenten Mengen Kalilauge zur alkoholischen Lösung erhalten und kristallisiert beim Verdunsten dieser in farblosen Prismen. Aus heißem verdünnten Alkohol gut umkristallisierbar. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, nicht in Äther.

Das Baryumsalz wird durch Versetzen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum als weißer flockiger Niederschlag erhalten und löst sich in Wasser etwas.

Das Kupfersalz $(C_{28}H_{29}O_{10})_2Cu$ in analoger Weise erhalten, stellt einen grünlich-gelben flockigen, amorphen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar. — Auch das Silber- und Bleisalz hat Hesse dargestellt.

Äthylester: Wird das Kaliumsalz mit Alkohol überschichtet und ein Überfluß von Jodäthyl zugefügt, so bildet sich nach achttägiger Einwirkung bei 50—55° der Äthylester

der Perlatsäure. Dunstet man die Lösung bei niedriger Temperatur ein und nimmt den Rückstand mit Äther auf, so gibt dieser nach vorherigem Waschen mit Kaliumbikarbonat den Ester in Form eines farblosen stark lichtbrechenden Öles, das sich bei niederer Temperatur, allerdings erst nach mehreren Monaten, in farblose Nadeln umsetzt. In Äther, Chloroform, Aceton, Alkohol und Benzol leicht, in Benzin sehr wenig löslich, gibt er in alkoholischer Lösung mit Chlorkalk rote, mit wenig Eisenchlorid dunkelblaue Färbung. In Kaliumbikarbonat ist er nicht, in kohlensaurem Kali oder Natron etwas, in Ätzkali leicht löslich und schmilzt bei 56—58° zur farblosen Flüssigkeit.

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{27}H_{29}O_8 \cdot CO.O.C_2H_5$:		Gefunden:
C	64,95	64,33
H	6,18	6,22

Verhalten zu Essigsäureanhydrid. Wird entwässerte Perlatsäure 4 Stunden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 85° erhitzt, so bildet sich nach Hesse das Anhydrid dieser Säure, während gleichzeitig eine Substitution von Wasserstoff durch Acetyl stattfindet. Der Verdampfungsrückstand wird in Äther gelöst und dieser zur Wegschaffung von etwas Perlatsäure mit Kaliumbikarbonat gewaschen, worauf man eindunstet. Das Anhydrid verblieb als farbloser, nach dem Trocknen im Exsikkator zu weißem Pulver zerreibbarer, bei 55° schmelzender Körper zurück. In Äther, Aceton, Alkohol, Chloroform, Benzol ist er leicht löslich, die alkoholische Lösung reagiert kaum sauer und färbt sich mit Chlorkalk schwach gelb, mit Eisenchlorid grünlich. In Sodalösung und verdünnten Ätzalkalien ist es bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber beim Erwärmen löslich.

Dieses Diacetylperlatsäureanhydrid (Diacetylperlatid) hat nach Hesse die Formel $C_{32}H_{32}O_{11}$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,05	64,80
H	5,46	5,57

Spaltungsprodukte. Beim Kochen der Perlatsäure mit Barytwasser erhielt Hesse einen amorphen farblosen Körper, das Perlatol $C_{27}H_{30}O_8$. Es schmolz bei 80°, sinterte jedoch

schon bei 60° stark, war also wohl nicht rein. Es reagiert in alkoholischer Lösung neutral, wird durch Eisenchloridspuren nicht gefärbt, durch Chlorkalk nicht rot.

Bei Behandlung der Perlatsäure mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisl erhielt Hesse eine Methoxylgruppe.

Zusammensetzung. Nach Hesse hätte die Perlatsäure folgenden Bau:

$$C_{28}H_{30}O_{10} = CO_2H \cdot C_{20}H_{20}O_4 \begin{cases} OCH_3 \\ C_6H_3(OH)_2 \\ OH \end{cases} \text{ oder}$$

$$CO_2H \cdot C_{20}H_{20}O_4 \begin{cases} OH \\ C_6H_3(OH \cdot OCH_3) \\ OH \end{cases}$$

Glabratsäure (Zopf).

Vorkommen: In *Parmelia glabra* (Schaer.).

Darstellung: In 50 g der lufttrocknen gepulverten Thalli wurden mit 1 Liter Aceton ausgekocht und diese Vornahme wiederholt. Die vereinigten Auszüge destillierte ich bis auf $^1/_4$ ab und ließ 48 Stunden im bedeckten Kolben stehen. Während dieser Zeit schied sich eine wachsartige Substanz ab, die ich abfiltrierte. Hierauf destillierte ich bis auf ein kleines Volumen ab und ließ vollständig auskristallisieren. Die so erhaltene Kristallmasse bestand unter dem Mikroskop aus einheitlichen farblosen Nädelchen.

Man befreit sie von der Mutterlauge durch Absaugen an der Wasserluftpumpe, und von beigemengten grünbraunen Schmieren durch wiederholtes Waschen mit kleinen Mengen kalten Benzols, das die Kristallmasse fast ungelöst läßt, sowie durch Abpressen zwischen Filtrierpapier, das mit Benzol befeuchtet ist.

Die weitere Reinigung wird am besten durch dreimaliges Umkristallisieren aus heißem 60proz. Alkohol bewirkt.

Eigenschaften: Die Substanz schmilzt jetzt bei 175 bis 176° unter Gasentwickelung zur kaum bräunlichen Flüssigkeit. Nach noch weiterem Umkristallisieren war der Schmelzpunkt unverändert geblieben.

Aus 60 proz. Alkohol kristallisiert der Körper in feinsten zu winzigen Rosetten gruppierten farblosen Nädelchen. Er schmeckt nicht bitter.

In kaltem absoluten Alkohol, Äther, Aceton ist er ziemlich leicht, in der Wärme sehr leicht, in kaltem Benzol sehr schwer, in heißem schwer löslich. Wässriges Kaliumbikarbonat. Sodalösung, verdünnte Kalilauge lösen ohne Gelbfärbung.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid veilchenblau.

In Sodalösung gelöst reduziert die Säure Permanganatlösung schon in der Kälte augenblicklich.

Die Säure färbt sich mit Chlorkalklösung blutrot, ohne nachträglich violett oder blau zu werden. Mit Barytwasser wird sie weder blau noch spangrün, noch gelb.

Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge erhält man eine Lösung, die nach Zusatz eines Tropfens Chloroform rötlich wird und deutlich grün fluoresziert. Es muß also beim Erhitzen mit Kalilauge Orcin oder ein Orcin-ähnlicher Körper abgespalten werden.

Elementaranalyse: Die bei 115° getrocknete Säure vom Schmelzpunkt 175° gab bei der Verbrennung folgende Werte:

I. 0,2067 g gaben 0,4422 CO_2, entspr. 0,1206 C und 0,0978 H_2O, entspr. 0,01086 H.
II. 0,1851 g gaben 0,3975 CO_2, entspr. 0,1084 C und 0,0916 H_2O, entspr. 0,010177 H.

	Berechnet für:		Gefunden:		
	$C_{24}H_{26}O_{11}$	$C_{13}H_{14}O_6$	I	II	Mittel
C	58,77	58,64	58,34	58,56	58,45
H	5,30	5,26	5,25	5,44	5,34

Die Säure ist in der Flechte zu $1^1/_4$ % vorhanden. Daß sie ihren Sitz im Mark hat, zeigt das Rotwerden dieses Gewebes durch Chlorkalklösung, das seinerzeit schon von Nylander beobachtet ward.

Porinsäure (Hesse 1903).

Lit.: O. Hesse XVI, 63.

Vorkommen: In *Pertusaria glomerata* (Ach.).

Darstellung: Man wäscht den ätherischen Auszug mit Kaliumbikarbonat, fällt die Waschflüssigkeit mit Salzsäure aus, nimmt die Fällung mit Äther auf, destilliert diesen bis auf einige Tropfen ab und entfernt die braune Lösung durch Absaugen.

Den schmutzig-weißen Kristallrückstand löst man in möglichst kleiner Menge heißen Acetons und setzt der Lösung

lauwarmes Wasser bis zur beginnenden Trübung zu. Die sich abscheidende Kristallmasse wurde von der Mutterlauge getrennt und das Umkristallisieren aus Aceton wiederholt, bis die Substanz rein weiß war.

Eigenschaften: Die Porinsäure kristallisiert aus Aceton in körnigen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Aggregaten.

In Äther ist sie leicht, in Aceton und Alkohol sehr leicht löslich.

Die bei 100° wasserfrei werdende Säure schmilzt bei 218° unter starker Gasentwickelung.

Die alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid bräunlich-violette Färbung, mit Chlorkalklösung blutrote.

Die Porinsäure neutralisiert die Alkalien und ihr Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich.

Die Analyse der wasserfreien Säure ergab folgende Werte:

Berechnet für $(C_{11}H_{12}O_4)_2$:		Gefunden:
C	63,43	63,62
H	5,81	5,98

Spaltungsprodukte.

Wird Porinsäure mit der vierfachen Menge von Ätzbaryt, den man in Wasser löst, gekocht, so scheidet sich kohlensaurer Baryt ab. Das Filtrat gibt mit Salzsäure eine schwache Trübung, worauf man das Ganze mit Äther ausschüttelt. Letzterer wird mit Kaliumbikarbonat gewaschen und dann abdestilliert. Der Rückstand setzt sich auf kleinen Wasserzusatz in farblose Nadeln um, welche lufttrocken bei 58° schmelzen, im Exsikkator getrocknet bei 92°.

In Äther, Aceton und Alkohol ist die Substanz leicht, schwerer in Benzol löslich.

Die alkoholische Lösung wird durch Chlorkalklösung blutrot, gibt aber mit Eisenchlorid keine Färbung.

Kali- und Natronlauge lösen mit rötlicher, an der Luft rasch dunkel werdender Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Färbung.

Olivaceasäure (Hesse 1903).

Lit.: O. Hesse XVI, 50—52.

Vorkommen: Angeblich in einer sandsteinbewohnenden

Parmelia olivacea (L.) Ach. Was Hesse darunter verstanden hat, geht leider aus seiner Mitteilung nicht hervor. Die echte *olivacea* wächst nicht auf Gestein!

Darstellung: Hesse zog die Flechte mit Äther aus und wusch den Auszug mit wässrigem Kaliumbikarbonat. Nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure wurde das Ganze mit Äther ausgeschüttelt, der beim Abdestillieren einen schwarzbraunen bald kristallinisch erstarrenden Rückstand gab. Die schwarzbraune Verunreinigung wurde dadurch beseitigt, daß man die auf Filtrierpapier ausgebreitete Kristallmasse mit Alkohol wiederholt befeuchtete und schließlich die Säure in einem Gemisch von Alkohol, Aceton und Wasser zu gleichen Teilen löste, worauf man im Exsikkator eindunsten ließ.

Eigenschaften: Kugelige, aus mikroskopischen Blättchen bestehende Aggregate. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol, etwas weniger in Benzol, nicht in Ligroin und Wasser.

Die Säure schmilzt bei 138°.

Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch wenig Eisenchlorid purpurviolett, mit Chlorkalklösung blutrot.

Die Säure enthält kein Kristallwasser.

Berechnet für $C_{17}H_{22}O_6$:		Gefunden:
C	63,31	63,07
H	6,88	6,78
OCH_3	9,62	8,98

Mit Barytwasser oder mit Baryumsuperoxydhydrat gibt die Säure keine Färbung.

Spaltungsprodukte.

Durch Behandlung mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure läßt sich nach Hesse Methoxyl und Orcin abspalten (Letzteres ist aber nicht als solches sicher nachgewiesen). Daneben bildet sich eine Säure, welche auf der Jodwasserstoffsäure in ölartigen Tröpfchen schwimmt, die beim Erkalten erstarren.

Diese Säure löst sich leicht in Soda, wird daraus durch Schwefelsäure in weißen Flocken abgeschieden und gibt in alkoholischer Lösung weder mit Eisenchlorid noch mit Chlor kalk Färbungen. Sie ist nach Hesse einbasisch.

Salze.

Das Kaliumsalz der Olivaceasäure kristallisiert nach Hesse aus Alkohol in kleinen weißen Warzen, die sich leicht in Wasser lösen. Auch das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

Olivacein (Hesse 1903).

Lit.: O. Hesse XVI, 50.

Vorkommen: Angeblich in sandsteinbewohnender *Parmelia olivacea* (L.) Ach., doch ist zweifelhaft, was Hesse eigentlich mit dieser Bezeichnung gemeint hat.

Darstellung: Man zieht die Flechte mit Äther aus, wäscht ihn mit wässrigem Kaliumbikarbonat aus und destilliert ab. Den Rückstand behandelt man mit heißem Wasser, wobei amorphe harzartige Verunreinigungen zurückbleiben, während das Olivacein in Lösung geht und beim Erkalten ausfällt. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle wird es rein erhalten.

Eigenschaften: Farblose oder schwachrötliche farblose Nadeln, welche bei 156° unter kaum merkbarer Gasentwickelung schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich gut in heißem, wenig in kaltem Wasser lösen. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett, mit Chlorkalklösung blutrot.

Die Substanz enthält Kristallwasser:

Berechnet für $C_{17}H_{22}O_6$:		Gefunden:
C	63,31	63,14
H	6,88	6,88

Santhomsäure (Hesse 1905).

Lit.: O. Hesse XVIII, 126.

Vorkommen: Angeblich in *Usnea hirta* (L.) von San Thomé; doch ist die Flechte höchstwahrscheinlich falsch bestimmt.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus, filtriert die beim Erkalten des Auszugs sich abscheidende Usninsäure ab und wäscht die ätherische Lösung im Scheidetrichter mit wässrigem Kaliumbikarbonat. Die durch Salzsäure aus der Waschflüssigkeit erhaltene Fällung wird mit

Äther aufgenommen, und die Lösung bis auf ein kleines Volum abdestilliert. Hierbei kristallisiert reichlich Santhomsäure aus, die man durch Umkristallisieren aus verdünntem heißen Aceton reinigt.

Eigenschaften: Aus Aceton erhält man schöne farblose Prismen, welche bei 166° unter Gasentwickelung schmelzen, in Äther, Alkohol, Aceton leicht, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch wenig Eisenchlorid tintenfarbig (schwarzblau), mit wenig Chlorkalklösung blauviolett. Die Säure kristallisiert wasserfrei.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab folgende Werte:

	Berechnet für $C_{11} H_{14} O_4$:	Gefunden:
C	62,82	62,70
H	6,72	6,78

Bei der Titration mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge ergab sich M = 210; obige Formel verlangt gleichfalls M = 210.

Hesse vermutet, daß die Santhomsäure der Orsellinsäure homolog ist.

Stictinin (Zopf 1904).

Lit.: Zopf XX, 66.

Vorkommen: In *Stictina gilva* Thunb. vom Cap.

Darstellung: Man destilliert den ätherischen Extrakt bis auf ein sehr geringes Volum ab. Der hierbei auskristallisierende weiße Körper wird mit kleinen Äthermengen auf dem Filter gewaschen zur Entfernung der grünlichen Mutterlaugenreste und dann aus heiß gesättigter Benzollösung umkristallisiert, aus der er beim Erkalten in sehr feinen kurzen, zu kleinen Drusen vereinigten Nädelchen kristallisiert.

Der Schmelzpunkt liegt bei 160—161°. In kaltem Äther und kaltem Alkohol ist Stictinin äußerst schwer, selbst beim Kochen noch sehr schwer löslich, in kaltem Chloroform schwer, in heißem ziemlich leicht, in kaltem Benzol schwer, in heißem leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Spuren von Eisenchlorid rotviolett. Verdünnte Kalilauge löst schwer. Beim Kochen damit entsteht ein orcinähnliches Produkt, denn die Lösung wird, mit einem Tropfen Chloroform versetzt, röt-

lich und fluoresziert grün. Bei Benetzung mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich das Stictinin prachtvoll zinnoberrot und löst sich bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Auf Wasserzusatz fällt es farblos aus.

Alectorialsäure (Zopf).

Vorkommen: Nach meinen Beobachtungen in *Alectoria nigricans* (Ach.).

Darstellung: Man kocht die zerschnittenen Thalli mit viel Äther aus und destilliert das Lösungsmittel fast vollständig ab. Hierbei fällt eine Kristallmasse aus, die auf dem Absaugefilter von der grünen Mutterlauge befreit und mit kleinen Mengen kalten Äthers gewaschen farblos erscheint. Durch kurzes Kochen mit 60proz. Alkohol geht der größere Teil des Kristallgemisches in Lösung, um beim Erkalten in feinen Nädelchen auszukristallisieren. Durch noch zweimaliges Umkristallisieren aus 60proz. Alkohol vollends gereinigt, schmilzt der Körper unter Gasentwickelung bei 175–176° zur rotbraunen Flüssigkeit. Aus dieser kristallisieren mikroskopisch kleine, kurze farblose Prismen aus, die durch Chlorkalk nicht rot werden.

Die Alectorialsäure ist in kochendem Wasser nur sehr wenig, in kaltem absoluten Alkohol schwer, in heißem leichter, in kaltem Äther sehr schwer, in heißem schwer, in Benzol und Chloroform sehr schwer löslich. Durch Chlorkalk wird die Säure blutrot gefärbt, nachträglich nicht blau oder violett.

Verdünnte Ätzalkalien sowie kohlensaure Alkalien und Barytwasser lösen mit gelber Farbe. Dasselbe gilt von konzentrierter Schwefelsäure. Aus der Lösung in konzentrierte Schwefelsäure fällt die Substanz nach starkem Wasserzusatz anscheinend unverändert aus.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmus und wird durch Spuren von Eisenchlorid nicht violett oder blau, sondern rot. Aus einer verdünnten Sodalösung wird Kohlensäure ausgetrieben. Beim Kochen der Säure mit verdünnter Kalilauge erhält man eine dunkler gelbe Lösung, die nach Zusatz eines Tropfens Chloroform etwa rotbräunlich wird, aber nicht grün fluoresziert. In Sodalösung gelöst, reduziert die Säure Permanganat schon in der Kälte augenblicklich.

Wird Alectorialsäure unter Deckglas mit Barytwasser zusammengebracht, so entsteht ein zitronengelber Körper, der aus feinsten kurzen Nädelchen bestehende Sphärokristalle bildet.

Sitz: In der Rinde, die sich daher mit Barytwasser gelb, mit Chlorkalk schmutzigrot färbt.

III. Evernsäure-Gruppe.

Durch Chlorkalk nicht rot werdende Verbindungen, welche bei der Spaltung Everninsäure liefern. Hierher gehören:

Evernsäure	$C_{17}H_{16}O_7$	168—170°
Ramalsäure	$C_{17}H_{16}O_7$	179—180°
Umbilicarsäure	$C_{25}H_{22}O_{11}$	198°

Evernsäure (Stenhouse 1848).

Lit.: J. Stenhouse I, 83—93; III, 55—57. O. Hesse I, 297—303. F. Schwarz I: Zopf VIII, 301. 308. IX, 327. O. Hesse IX, 249.

Vorkommen: Die Säure ist bisher nur aus einer kleinen Anzahl von Flechten isoliert worden, die der Familie der Ramalinaceen angehören, zuerst aus *Evernia prunastri* (L). von Stenhouse und später von Hesse. Zopf wies indessen nach, daß sie nur in der *E. prunastri* var. *vulgaris* Körb. zu finden ist, nicht aber in der var. *thamnodes* Flotow. Das von Hesse in *Ramalina pollinaria* (Westr.) konstatierte Vorkommen konnte Zopf bestätigen.

Gewinnung: Um die Säure aus *Evernia prunastri* var. *vulgaris* zu erhalten, zieht man die zerschnittenen Thalli am besten mit viel kochendem Äther aus, destilliert das Lösungsmittel ab und behandelt die rückständige Kristallmasse wenige Minuten mit kochendem Alkohol, wodurch fast nur Evernsäure in Lösung geht. Man fällt die filtrierte Lösung sofort mit Wasser aus, sammelt die gefällte Evernsäure auf dem Filter und kristallisiert sie wiederholt aus absolutem Alkohol um, wobei längeres Kochen zur Vermeidung von Zersetzungen der Säure unterbleiben muß. Das Darstellungsverfahren von Stenhouse (Ausziehen der Flechte mit Kalkmilch) ist nicht ratsam, weil man hierbei nur einen Teil der Säure gewinnt.

Eigenschaften: Die Evernsäure stellt kleine, kurze, scharfkantige, glänzende farblose Prismen dar, welche bei langsamem Auskristallisieren aus Alkohol halbkugelige Aggregate bilden. Im polarisierten Licht zeigen sie schönes Farbenspiel.

Der Schmelzpunkt liegt nach Zopf bei 168—170°. Stenhouse und Hesse gaben seinerzeit 164° an, Hesse hat aber neuerdings ebenfalls 168—169° gefunden.

In kaltem Wasser ist die Substanz gar nicht, in kochendem nur in Spuren löslich, während sie von kaltem Alkohol und Äther ziemlich leicht, von kochendem Alkohol leicht gelöst wird.

In Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, kohlensaurem Kali und Natron lösen sich die Kristalle mit gelber Farbe, in kohlensaurem Ammoniak nur beim Kochen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, bei Zusatz von viel Wasser fällt die unveränderte Substanz aus.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird mit Eisenchloridspuren rot.

Elementaranalyse: Die bei 100° getrocknete Säure lieferte folgende Werte, nach denen Stenhouse die Formel $C_{17}H_{16}O_7$ aufstellte, die Hesse IX, 250 bestätigte.

	Berechnet für:	Gefunden:			
	$C_{17}H_{16}O_7$	Stenhouse		Hesse	
C	61,44	61,63	61,61	61,29	61,33
H	4,82	5,00	5,16	4,99	5,01
OCH_3	9,33			8,63	9,40

Salze.

Das Kaliumsalz $C_{17}H_{15}O_7K + H_2O$ erhält man nach Stenhouse III, 83, indem man die Säure in Kalilauge löst und bis zur Neutralisation Kohlensäure einleitet. Hierbei fällt das Salz aus und kann durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden, wobei es in farblosen seidenglänzenden Kriställchen erhalten wird. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser und in kohlensaurem Kali.

Das Barytsalz $(C_{17}H_{15}O_7)_2Ba + H_2O$ und das Kalksalz werden nach Stenhouse III, 86 und Hesse IX, 251 erhalten durch Auflösen der Säure in Baryt- oder Kalkwasser. Bei längerem Stehen der Lösung scheidet sich das betreffende Salz in kleinen Prismen ab, die von Wasser wenig, von Alkohol besser gelöst werden.

Spaltungsprodukte.

1. Bei längerem Kochen der Evernsäure mit überschüssigem Barytwasser entsteht nach Stenhouse I, 87 Everninsäure, während sich gleichzeitig reichlich kohlensaures Baryum abscheidet. Nach Abfiltrieren des letzteren fällt man aus dem Filtrat die Everninsäure durch Salzsäure aus und reinigt sie durch Umkristallisieren aus heißem Wasser. Bei jener Spaltung entsteht außerdem Orcin, welches sich in der Mutterlauge vorfindet und wie bereits gesagt Kohlensäure:

$$\underset{\text{Evernsäure}}{C_{17}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Everninsäure}}{C_9H_{10}O_4} + \underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Die Everninsäure kristallisiert in farblosen geschmacklosen Nadeln oder schmalen Blättchen, die nach Hesse IX, 251 bei 157° oder 158° schmelzen. In kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Äther reichlich, in kochendem Benzin schwer löslich. Die wässrige Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren violett.

Elementaranalyse der Everninsäure (bei 100° getrocknete Probe):

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_9H_{10}O_4$	Stenhouse		Hesse
C	59,34	59,25	59,48	59,49
H	5,49	5,78	5,66	5,57
OCH_3	17,03			16,66

Das Silbersalz $C_9H_9O_4Ag$ erhielt Stenhouse I, 90 durch Fällen der Lösung von everninsaurem Ammoniak mit neutralem salpetersaurem Silber als weißen Niederschlag.

Das neutrale Barytsalz $(C_9H_9O_4)_2Ba + 8H_2O$ erhielt Hesse durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser und Verdunsten der Lösung in kleinen Nadeln.

Den Äthylester der Everninsäure $C_8H_9O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ stellte Stenhouse dar, entweder durch kurzes Kochen der Evernsäure mit Alkohol und Kali und Ausfällen der Lösung mit Kohlensäure oder durch 8—10 Stunden langes Kochen der Evernsäure mit absolutem Alkohol und Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit bei gelinder Wärme. Hesse IX, 251 erhielt diesen Ester, indem er evernsaures Kalium mit Alkohol und Jodäthyl 10 Stunden am Rückflußkühler oder drei Stunden im geschlossenen Rohr bei 100° erhitzte. Farblose,

nach Stenhouse bei 56°, nach Hesse bei 72° schmelzende Prismen, unlöslich in Wasser und Kaliumkarbonat, löslich in Alkohol, Äther und Kalilauge. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridspuren rotviolett.

Beim Erhitzen von Everninsäure mit konzentrierter Salpetersäure erhielt Hesse I neben Oxalsäure ein Nitroprodukt, Evernitinsäure $C_9H_9(NO_2)_3O_2$, welches blaßgelbe haardünne, bis mehrere Zentimeter lange Prismen oder, aus den Salzen durch Salzsäure abgeschieden, ein weißliches kristallinisches Pulver bildet.

Sitz: Die Evernsäure kommt im Mark zur Abscheidung.

Gehalt: Aus *Evernia prunastri* (L.) erhielt Zopf 2—3 %.

Ramalsäure (Hesse 1897).

Lit.: O. Hesse VI, 364, IX, 253—255; W. Zopf VIII, 306.

Vorkommen: In *Ramalina pollinaria* (Westr.) von Hesse wie auch von Zopf nachgewiesen.

Darstellung: Man kocht erstgenannte Flechte wiederholt mit Äther aus und destilliert von den vereinigten Auszügen das Lösungsmittel bis auf einen sehr geringen Rest ab. Hierbei kristallisieren Usninsäure und Ramalsäure aus. Nach Absaugen der Mutterlauge behandelt man dieses Gemisch mit einer kleinen Menge kochenden Chloroforms, wobei die Usninsäre in Lösung geht, während die Ramalsäure zurückbleibt. Sie wird schließlich durch Umkristallisieren aus heißem absoluten Alkohol gereinigt.

Eigenschaften: Aus Alkohol in winzigen farblosen Prismen oder kurzen Nadeln kristallisierend, welche bei 179 bis 180° unter Gasentwickelung schmelzen, aus heißem Eisessig in feinen Nädelchen.

In Wasser unlöslich, in kaltem absoluten Alkohol wenig, in heißem besser, in Äther, Chloroform und Benzol selbst beim Kochen sehr schwer, in heißem Eisessig reichlich, in kaltem weniger gut löslich. Natron- und Kalilauge lösen mit gelblicher, beim Kochen ins Rötliche umschlagender Farbe. Kaltes Ammoniak löst schwer, kochendes leichter und mit gelbgrüner Farbe, die beim Kochen ebenfalls ins Rötliche übergeht. Kohlensaures Natron löst in der Kälte sehr schwer, beim Kochen besser.

Mit Spuren von Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung schön violett, mit Lakmus rot.

Durch Chlorkalk erfolgt keine Rötung.

Zusammensetzung: Hesse VI, 364 fand bei der Analyse folgende Werte:

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_7 = C_{16}H_{13}O_6 . OCH_3$		Gefunden:
C	61,44	61,43
H	4,82	5,00
OCH_3	9,36	8,87

Salze.

Das Kaliumsalz $C_{17}H_{15}O_7K$ wird nach Hesse erhalten, wenn man die Säure mit Kaliumkarbonatlösung erwärmt, oder die ätherische Lösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumkarbonat ausschüttelt. Es bildet feine Prismen, die in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind. Mit kaltem Barytwasser behandelt, liefert die Säure das in Wasser fast unlösliche Baryumsalz.

Spaltungsprodukte.

Durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser wird nach Hesse IX, 255 die Ramalsäure, ganz ebenso wie die Evernsäure, übergeführt in Everninsäure, Orcin und Kohlensäure (es entsteht kohlensaurer Baryt) entsprechend der Gleichung

$$\underset{\text{Ramalsäure}}{C_{17}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Everninsäure}}{C_9H_{10}O_4} + \underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

$$\underset{\text{Evernsäure}}{C_{17}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Everninsäure}}{C_9H_{10}O_4} + \underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

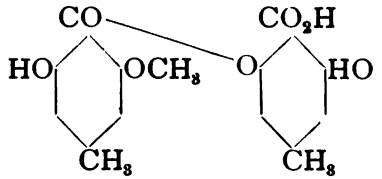
Ramalsäure und Evernsäure sind daher nach Hesse isomer: „Die Isomerie beider Säuren dürfte offenbar in der verschiedenen Lactonverbindung ihren Grund haben. Bekanntlich ist in dem Orcin $CH_3 : OH : OH = 1 : 3 : 5$, und es wird dann in der Orsellinsäure $C_8H_8O_4 = CO_2H : HO : CH_3 : HO = 1 : 2 : 4 : 6$ sein.

In der Everninsäure bildet nun ein Monomethyläther des Orcins die Basis, der nur $CH_3 : OCH_3 : OH = 1 : 3 : 5$ sein kann, oder was dasselbe ist $CH_3 : OH : OCH_3$.

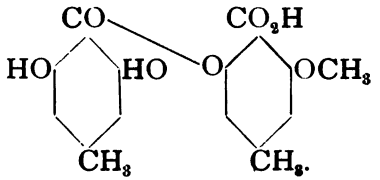
Die Everninsäure würde das Methoxyl OCH_3 an Stelle 2 oder 6 enthalten, welche gleichbedeutend sind. Kondensieren sich dagegen Orsellinsäure und Everninsäure, so

sind zwei Fälle möglich, welche durch die Formeln I und II ausgedrückt werden:

I



II



Daraus ergibt sich zur Genüge, daß bei der Zersetzung von Evernsäure und Ramalsäure (durch Barytwasser) dieselben Produkte erhalten werden." (Hesse.)

Umbilicarsäure (Zopf 1898).

Syn.: *Gyrophorin* Zopf XIII, 326.

Lit.: Zopf IX, 338. 339; XIII, 324—326; XIV, 139. O. Hesse IX, 478; XIV, 545.

Vorkommen: In verschiedenen Umbilicariaceen:

1. *Gyrophora polyphylla* (L.) Zopf IX, 338. Hesse IX, 478; XIV, 545.
2. „ *deusta* (L.) „ IX, 338.
3. „ *hyperborea* (Hoffm.) Zopf IX, 339.
4. „ *vellea* (L.) „ XIII, 324.
5. „ *polyrrhiza* (L.) „ XXI, 286.

Aus *G. vellea* gewann Zopf die Säure, indem er die gepulverte Flechte mit Äther auszog. Wenn man die größte Menge des Lösungsmittels abdestilliert, so fällt Gyrophorsäure heraus. Aus der abfiltrierten Mutterlauge kristallisiert beim Abdestillieren fast ausschließlich Umbilicarsäure. Durch Waschen mit einigen Tropfen Äther von den grünen Schmieren befreit, wird sie durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem verdünnten Alkohol vollends gereinigt.

Eigenschaften: Die Säure kristallisiert nach Zopf aus Chloroform in feinsten kurzen farblosen Nädelchen; aus 96-proz. Alkohol zwischen Objektträger und Deckglas langsam auskristallisiert, erscheint sie in Form von feinen dünnen Täfelchen, welche rhombischen Umriß haben oder durch Abstutzung der Spitze des Rhombus sechseckig sind (Fig. 27). Der spitze Winkel des Rhombus beträgt etwa 64°.

Bei langsamem Auskristallisieren der Säure aus Alkohol in der offenen Schale erhält man kleine drusenartige Aggre-

gate, die aus zusammengehäuften winzigen Täfelchen bestehen. Diesen Aggregaten ist eine schwach gelblichbräunliche Farbe eigentümlich.

Die Säure schmilzt nach Zopf bei 189° unter starker Gasentwickelung. Hesse gibt 185—186° an. In kaltem Alkohol ist sie wenig, in kochendem, selbst 50proz., reichlich löslich, ebenso in heißem Eisessig, in kaltem Äther sehr schwer, in kochendem schwer, in kochendem Benzol sehr schwer, in Chloroform schwer löslich. Natronlauge, Kalilauge und Barytwasser lösen nach Zopf ohne Gelbfärbung, verdünntes kohlensaures Natron löst nur schwer. Der ätherischen Lösung läßt sich die Säure durch wässriges Natriumbikarbonat entziehen. Mit Chlorkalk wird reine Umbilicarsäure nicht rot. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid violett.

Elementaranalyse: Sie lieferte Hesse XIV folgende Werte:

Berechnet für $C_{25}H_{22}O_{10} = C_{24}H_{19}O_9 . OCH_3$		Gefunden:
C	62,21	61,91
H	4,61	4,75
OCH_3	6,43	6,14

Salze.

Das Kaliumsalz $C_{25}H_{20}O_{10}K_2 + 5H_2O$ wird nach Hesse XIV, 546 erhalten, wenn die ätherische Lösung der Umbilicarsäure mit wässrigem Kaliumbikarbonat gewaschen wird. Hierbei scheidet sich das Salz in weißen oder schwach rötlichen mikrokristallinischen Massen ab.

Spaltungsprodukte der Umbilicarsäure.

1. Wird die Säure mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 behandelt, so entsteht nach Hesse XIV, 547 Kohlensäure, Jodmethyl und Orcin.

2. Kocht man 1 g Umbilicarsäure 10 Minuten mit 4 g in 200 ccm Wasser gelöstem Barythydrat, so wird sie nach Hesse XIV, 548 gespalten in Orcin, Kohlensäure (es bildet sich kohlensaurer Baryt) und in Umbilicarinsäure. Letztere läßt sich aus der klar filtrierten Lösung durch Salzsäure abscheiden[1]) und durch Umkristallisieren aus Eisessig reinigen.

[1]) Eventuell erhitzt man sie nochmals mit Barytwasser bis zum Kochen, um einen etwaigen Rückhalt an Umbilicarsäure vollends zu ersetzen.

Sie stellt farblose Nädelchen dar, welche bei 180° unter Gasentwickelung schmelzen.

Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Eisessig.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid violette, mit Chlorkalklösung keine Färbung.

Die Analyse Hesses ergab die Formel $C_{17}H_{16}O_7 = C_{16}H_{13}O_6(OCH_3)$.

	Berechnet:	Gefunden:	für Ramalsäure
C	61,41	61,36	61,43
H	4,86	4,85	5,00
OCH_3	9,34	9,33	8,87

Nach Hesse hätte die Umbilicarinsäure viel Ähnlichkeit mit Ramalsäure, unterschiede sich aber von ihr durch die Löslichkeit in Alkohol usw. und die leichtere Löslichkeit des Kaliumsalzes in Wasser.

Hesse glaubt annehmen zu dürfen, daß die Zersetzung der Umbilicarsäure durch Barythydrat sich nach folgender Gleichung vollziehe

$$\underset{\text{Umbilicarsäure}}{C_{25}H_{22}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Orsellinsäure}}{C_8H_8O_4} + \underset{\text{Umbilicarinsäure}}{C_{17}H_{16}O_7}$$

aber die Orsellinsäurezerfalle sofort in Kohlensäure und in Orcin.

Als Hesse die Umbilicarsäure statt nur 10 Minuten 45 Minuten mit Barythydrat kochte, erhielt er in der Reaktionsflüssigkeit Orcin und eine andere durch Salzsäure fällbare Säure, die viel Ähnlichkeit mit Everninsäure hatte, aber nicht näher geprüft wurde.

3. Kocht man die Umbilicarsäure 3 Stunden lang mit absolutem Alkohol, so erhält man nach Zopf IX, 338 keinen Orsellinsäure-Äthylester.

4. Beim Kochen der Umbilicarsäure mit überschüssiger verdünnter Natronlauge entsteht nach Zopf IX, 338 Orcin.

IV. Psoromsäure-Gruppe.[1])

Die hierher gehörigen Flechtensäuren sind farblos, in Ligroïn und Benzol unlöslich oder sehr schwer löslich. und von meist bitterem Geschmack. Durch Chlorkalk werden sie

[1]) Ich habe diese Gruppe als Psoromsäure-Gruppe bezeichnet aus dem rein äußerlichen Grunde, weil die Psoromsäure der erste Vertreter der hier zusammengefaßten Flechtensäuren war, der etwas näher untersucht wurde.

nicht rot gefärbt. Die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure sind rotgelb bis intensiv rot gefärbt; beim Eintragen derselben in viel Wasser scheiden sich rostrote Flocken aus. Die Lösungen in verdünnten wässrigen kohlensauren Alkalien wie in verdünnten Ätzalkalien sind anfänglich gelb, werden aber bald rot bis rotbraun (beim Kochen schneller). Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol entstehen blaugrüne oder rotbraune Produkte.

Innerhalb der Psoromsäure-Gruppe lassen sich zwei Reihen von Verbindungen unterscheiden: die Protocetrarsäure-Sippe und die Salazinsäure-Sippe.

A. Protocetrarsäure-Sippe.

Gemeinsam ist den Vertretern dieser Sippe: die Unfähigkeit zu schmelzen (sie verkohlen über 220° hinaus allmählich), bitterer Geschmack und die Fähigkeit, beim Erhitzen mit salzsaurem Alkohol eine blaugrüne bis blaue Verbindung zu liefern. Hierher gehören:

Ramalinsäure	$C_{18}H_{14}O_9$	Verkohlt bei 240—245°
Kullensissäure	$C_{19}H_{16}O_9$	„ „ 260°
Caprarsäure	$C_{24}H_{20}O_{12}$	„ „ „
*Caprarsäureanhydrid	$C_{24}H_{18}O_{11}$ [1])	
*Capransäure	$C_{23}H_{20}O_{10}$	
Physodalsäure	$C_{24}H_{20}O_{12}$	„ „ 260°
Fumar-Protocetrarsäure	$C_{62}H_{50}O_{35}$	„ „ „
*Protocetrarsäure	$C_{54}H_{42}O_{27}$	„ „ 250°
*Cetrarsäure	$C_{20}H_{18}O_9$	„ „ 230°
*Triäthyl-Protocetrarsäure	$C_{60}H_{54}O_{27}$	
*Diäthyl-Protocetrarsäure	$C_{58}H_{50}O_{27}$	
*Trimethyl-Protocetrarsäure	$C_{57}H_{48}O_{27}$	
*Dimethyl-Protocetrarsäure	$C_{55}H_{46}O_{27}$	
*Trimethylcetrol	$C_{57}H_{46}O_{20}$	
*Diäthylcetrol	$C_{58}H_{48}O_{20}$	
*Polyäthylcetrol	$2\,C_{55}H_{48}O_{20}$	

Fumarprotocetrarsäure (Hesse 1904)

Synonyme: Cetrarsäure Zopf IX, 323. 328. 352. Protocetrarsäure Zopf XVI, 55. Protocetrarsäure Hesse IX, 272. 297 - 301; X, 442; XI, 468. 470; XIII, 345. 458; XVI, 38.

[1]) Die mit * bezeichneten Substanzen sind Derivate.

Lit.: O. Hesse IX, 272. 297—301; X, 442; XI, 468. 470; XIII, 345. 458; XVI, 38; XVII, 458.

Vorkommen in:

Cetraria islandica Hesse XVII, 458.
„ *fahlunensis* Zopf IX, 352.
Dendrographa leucophaea (Tuck.) Hesse IX, 272.
Cladina rangiferina (L.) Zopf IX, 323; XXII, 102.
„ *silvatica* (L.) „ IX, 328.
Cladonia fimbriata (L.) var. *simplex* (Weis) f. *minor* Hag.; Zopf XXV, 27.
„ „ „ var. *simplex* (Weis.) f. *major* Hag.; Zopf XXV, 28.
„ „ „ var. *cornuto - radiata* Coem. Zopf XXV, 30.
„ *chlorophaea* (Flörke) XXV, 38.
„ *subcervicornis* Wainio; Zopf XXV, 36.
„ *pityrea* (Flörke) var. *cladomorpha* Flörke; Zopf XXV, 32.
„ *gracilis* (L.) var. *chordalis* Flörke; Zopf XXV, 39.
Callopisma teicholytum (Ach.) Hesse XIII, 467.

Darstellung: Aus *Cetraria islandica* wird die Säure nach Hesse XVII, 460 am besten in der Weise gewonnen, daß man die zerkleinerte Flechte erst 1—2 Tage mit Äther auszieht, um Protolichesterinsäure, Chlorphyll und Harz hinwegzuschaffen, und sie dann mehrere Stunden mit Aceton auskocht. Beim Abdestillieren fällt die Säure aus. Zur Entfernung von etwaigen kleinen Protocetrarsäure-Beimengungen kocht man sie mit einer kleinen Menge Eisessig auf und bewirkt die letzte Reinigung durch Umkristallisieren aus heißem Aceton. (Alkohol oder alkoholhaltige Mittel dürfen weder zum Ausziehen noch zum Umkristallisieren verwandt werden, weil die Substanz sonst eine Umwandlung erfährt.

Eigenschaften: Die Säure kristallisiert aus Aceton in farblosen Nädelchen. Sie schmilzt nicht; von etwa 240° an braun werdend, nimmt sie über 260° hinaus schwarzbraune Farbe an, ein Zeichen, daß Verkohlung eintritt. Wird die Erhitzung etwa bis 270° getrieben, so bildet sich im oberen Teile des Schmelzröhrchens ein Sublimat von relativ großen, farblosen Kristallen (Fumarsäure). Diese Eigenschaft kann mit zur Erkennung der Säure benutzt werden, was auch von

seiten Hesses und Zopfs mehrfach geschehen ist. Die Fumarprotocetrarsäure schmeckt stark bitter.

In heißem Wasser ist die Säure sehr schwer löslich; die Lösung eagiert sauer und schmeckt deutlich bitter. Nach Hesse lösen Chloroform, Benzol und Ligroin selbst in der Wärme nicht, kochender Äther löst äußerst schwer, kochender absoluter Alkohol und Eisessig sehr schwer, kochendes Aceton schwer (dieses ist also immer noch das beste und zugleich indifferente Lösungsmittel).

Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch Spuren von Eisenchlorid purpurn. In doppeltkohlensaurem Kali, kohlensaurem Kali, Soda, Kali- und Natronlauge löst sich die Säure leicht und mit gelber Farbe, die bald dunkler wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Auf starken Wasserzusatz fallen Flocken aus, die auf dem Filter rot bis rotbraun erscheinen. Durch Kochen der Säure mit salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Alkohol entsteht ein blaugrüner Körper.

Elementaranalyse: Die bei 120° getrocknete Säure aus *Cetraria islandica* ergab (Hesse XVII, 461) bei der Analyse folgende Werte:

Berechnet für $C_{62}H_{50}O_{35}$:		Gefunden:			
		I	II	III	IV
C	55,78	55,62	55,21	55,27	55,26
H	3,77	3,81	3,65	3,79	3,65

Die Titration mit $^1/_2$ n-Kalilauge ergab für M 177—186. Dieser Wert muß aber nach Hesse versiebenfacht werden, also 1239—1302 lauten, während jene Formel M = 1334 verlangt.

Spaltungen der Fumarprotocetrarsäure.

1. Mit Kalilauge: Wird Fumarprotocetrarsäure in soviel Kalilauge gelöst, daß die Lösung alkalisch reagiert, so spaltet sich die Säure in Fumarsäure und Protocetrarsäure (Hesse XVII, 462), im Sinne der Gleichung $C_{62}H_{50}O_{35} + 2H_2O = C_{62}H_{46}O_{33} + 2H_2O = 2C_4H_4O_4 + C_{54}H_{42}O_{27}$. Setzt man zu der Reaktionsflüssigkeit überschüssige Salzsäure, so fällt die Protocetrarsäure aus, während die Fumarsäure in Lösung bleibt.

Die Protocetrarsäure wird durch Lösen in kochendem Eisessig gereinigt, dem man heißes Wasser bis zur beginnen-

den Trübung zufügt. Beim Erkalten kristallisiert die Säure aus. Sie enthält nach Hesse kein Kristallwasser.

Berechnet für $C_{54}H_{42}O_{27}$:		Gefunden:	
		I	II
C	57,73	57,73	57,81
H	3,77	3,71	3,98

Die Titration mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge ergab in alkoholischer Lösung M = 372—380 (Hesse).

Im Gegensatz zur Fumarprotocetrarsäure löst sich die Säure ziemlich gut in heißem Alkohol, Aceton oder Eisessig und fällt aus der eingeengten Lösung in Form von feinen Nädelchen resp. Aggregaten solcher aus. Äther löst sehr schwer, Chloroform, Benzol, Ligroin lösen nach Hesse gar nicht. Die frischgefällte Säure löst sich etwas in Wasser, diesem saure Reaktion und bitteren Geschmack verleihend.

Die alkoholische Lösung wird durch Lakmus rot und durch Eisenchloridspuren purpurn. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Auf Wasserzusatz fallen aus dieser Lösung rotbraune Flocken aus. Kali- und Natronlauge, Natriumkarbonat, Kaliumkarbonat, Ammoniak, Kalium- oder Natriumbikarbonat lösen die Säure leicht und neutralisieren sie. Die Lösungen sehen gelb aus; die neutralisierten resp. einen Überschuß an Alkali enthaltenden werden aber bald dunkler gelb, schließlich dunkelbraun.

Beim Erhitzen der Säure mit salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Alkohol entsteht ein anfangs rötlich, dann violett, dann blaugrün bis blau werdendes Produkt.

Die Protocetrarsäure schmilzt nicht, sondern verkohlt über 200° hinaus, nach Hesse bei etwa 250° schwarz werdend. Beim Erhitzen über 260° hinaus erhält man kein Sublimat von Fumarsäure.

Salze der Protocetrarsäure. Das Barytsalz $(C_{54}H_{20}O_{27})_2Ba_4$ erhält man nach Hesse XVII 466, wenn man die neutrale ammoniakalische oder mit Kalilauge hergestellte Lösung der Säure mit Chlorbaryumlösung versetzt. Es bildet weißliche, amorphe, in Wasser sehr wenig lösliche, an der Luft dunkel werdende Brocken, die ohne zu schmelzen oder sich aufzublähen, an der Luft zu kohlensaurem Baryt verbrennen. Wird dagegen die Protocetrarsäure in einem Überschuß von Ammoniak gelöst und mit Chlorbaryum gefällt, so

entsteht nach Hesse XVII, 467 ein Barytsalz von der Formel $C_{54}H_{38}O_{27}Ba_2$. Auch das Calciumsalz $(C_{54}H_{39}O_{27})_2Ca_3$ ist von Hesse dargestellt worden, ebenso das nicht analysierte Silbersalz. Bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel erhielten weder Hesse noch Simon I, 558 Methoxyl.

Vorkommen der Protocetrarsäure. Die Säure ist bisher noch nicht mit Sicherheit in der Natur nachgewiesen. Die Angabe von Hesse XIII, 448, daß sie in *Cladonia fimbriata* var. *chordalis* Ach. (= var. *cornuto-radiata* Coem.) vorkomme, ist nach Zopf XXV, 30 unhaltbar. Ich vermute aber, daß die Ramalinsäure, die Hesse XVI, 23 aus *Ramalina farinacea* L. erhielt, mit Protocetrarsäure identisch ist. (Siehe Ramalinsäure.)

2. Spaltung der Fumarprotocetrarsäure mit äthylalkoholischem Alkali. Wird Fumarprotocetrarsäure gekocht mit Alkohol, dem man ausreichend Ätzalkali, Ätznatron, Soda oder Kaliumkarbonat zugefügt hat, so entsteht Cetrarsäure und Fumarsäure. Versetzt man die Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure, so fällt die Cetrarsäure aus, während die Fumarsäure in Lösung bleibt. Erstere wird abfiltriert und nach dem Auswaschen und Trocknen aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Cetrarsäure (Knop und Schnedermann 1845) Simon.

Syn.: Cetrarin Herberger II, III, IV.

Lit.: Herberger II, III, IV; Schnedermann und Knop I, II; Hilger und Buchner I, Simon I.

Eigenschaften: (nach Simon I, 523). Farblose Nadeln resp. kleine Prismen von bitterem Geschmack. Die Substanz schmilzt nicht, sondern verkohlt von etwa 200—230° allmählich. Beim Erhitzen auf Platinblech bildet sich unter Aufblähen schwer verbrennliche Kohle.

In kochendem Wasser sehr wenig löslich. Die wässrige Lösung schmeckt bitter und wird durch wenig Eisenchlorid weinrot. In absolutem Alkohol in der Kälte sehr schwer löslich, leichter beim Erwärmen; verdünnter heißer Alkohol nimmt weniger auf. Die alkoholischen Lösungen reagieren schwach sauer. Die Löslichkeit in Methylalkohol, Aceton und Eisessig entspricht etwa der in Äthylalkohol. Äther nimmt auch beim Sieden nur wenig auf, ebenso Essigäther, Chloro-

form, Chlorkohlenstoff. In Petroläther und Benzol ist die Säure auch beim Erwärmen fast unlöslich; von Pyridin wird sie schon in der Kälte leicht gelöst, die schwach gelbliche Lösung ist mit Wasser und Alkohol klar mischbar. Ammoniak, Natron- und Kalilauge lösen die Säure leicht mit gelber bis gelbbrauner Farbe, beim Stehen werden die Flüssigkeiten allmählich dunkelbraun. Anfangs wird aus diesen Lösungen unveränderte Cetrarsäure abgeschieden.

Kohlensaures Natron oder Kali lösen mit gelber Farbe, kohlensaures Ammoniak löst in der Kälte nicht und färbt die Kristalle gelb. Von wässrigem Kalium- oder Natriumbikarbonat wird Cetrarsäure mit gelblicher Farbe aufgenommen, nach einiger Zeit scheiden sich aber die entsprechenden Salze in farblosen Kriställchen oder Aggregaten aus.

In Fehling'scher Lösung ist Cetrarsäure leicht und klar löslich, in der Kälte tritt kaum Reduktion ein, wohl aber sofort beim Erwärmen. Permanganat wird durch alkalische Cetrarsäurelösungen schon in der Kälte, ammoniakalisches Silbernitrat erst beim Erwärmen unter Bildung eines schwachen Silberspiegels reduziert. Alkoholische Cetrarsäurelösung wird durch Eisenchlorid rotweinähnlich gefärbt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, allmählich in Rotbraun und Schmutzigbraun übergehender Farbe. Erwärmen beschleunigt diese Farbenänderungen. Salpetersäure verursacht beim Erwärmen nur Gelbfärbung; rauchende Salpetersäure nimmt schon in der Kälte mit gelber Farbe auf.

Beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Alkohol wird, was auch schon Herberger IV beobachtete, Cetrarsäure in einen blaugrünen bis blauen Körper umgewandelt.

Cetrarsäure gibt auch die Lieben'sche Jodoformreaktion. Sie ist optisch inaktiv und kristallisiert ohne Kristallwasser.

Mittels Zeisels Methode hat Simon I, 525 Methoxylgehalt nachgewiesen.

Elementaranalyse: Die bei 100° getrocknete Säure lieferte folgende Werte:

	Berechnet für	Gefunden im Mittel:	
	$C_{20}H_{18}O_9$	Hilger u. Buchner	Simon
C	59,70	59,53	59,62
H	4,48	4,72	4,70
OCH_3	7,71		7,63

Die Titration mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge ergab als Äquivalentgewicht für eine zweibasische Säure im Mittel 393. Berechnet für $C_{20}H_{18}O_9$ M = 402.

Salze der Cetrarsäure. Simon I, 526–531 hat dargestellt das saure cetrarsaure Kalium $C_{20}H_{17}O_9K$, desgleichen das saure Natriumsalz $C_{20}H_{17}O_9Na$, das neutrale Ammoniumsalz $C_{20}H_{16}O_9(NH_4)_2$, das Calciumsalz $C_{20}H_{16}O_9Ca$, das Baryumsalz und das Kupfersalz.

Von Verbindungen der Cetrarsäure mit organischen Basen stellte Simon I, 531–536 dar die Pyridinverbindung $C_{20}H_{18}O_9 \cdot C_5H_5N$, die Picolinverbindung $C_{20}H_{18}O_9 \cdot C_5H_4(CH_3)N$, die Chinolinverbindung $C_{20}H_{18}O_9 \cdot C_9H_7N$, das Anilid $C_{26}H_{23}O_8N$, das Toluid $C_{27}H_{25}O_8N$ und die Methylaminverbindung $C_{22}H_{26}O_8N_2$.

Ester der Cetrarsäure. Den Methylester $C_{21}H_{20}O_9$ erhielt Simon I, 537, indem er in eine frisch bereitete methylalkoholische Lösung von Natriummethylat bis zur Sättigung Cetrarsäure eintrug, schnell filtrierte und das gelbe neutrale Filtrat mit überschüssigem Methyljodid vier Stunden auf dem Dampfbade am Rückflußkühler erwärmte. Beim Erkalten schied sich der Ester in weißen Nadeln aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 158–160° schmolzen. Die in gelben Prismen erhaltene Anilidverbindung schmolz bei 180–182°.

Auch der Benzoyl-Cetrarsäuremethylester $C_{35}H_{28}O_{11}$ ist von Simon I, 540 erhalten worden.

Ferner hat Simon I, 541 ein Benzolazoprodukt der Cetrarsäure dargestellt und von diesem eine Acetylverbindung mit einer Acetylgruppe.

Verhalten der Cetrarsäure gegen Phenylhydrazin. Simon I, 542–544 erhielt durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Säure ein Hydrazid $C_{20}H_{18}O_9 + 2(C_6H_8N_2) - H_2O$ und ein Hydrazon $C_{20}H_{18}O_9 + C_6H_8N_2 - H_2O$.

Auch ein Oxim $C_{20}H_{18}O_9 + NH_2OH - H_2O$ und ein Semicarbazon $C_{21}H_{21}O_9N_3$ ist von Simon I, 546–547 erhalten worden.

Die Cetrarsäure enthält hiernach zum mindesten eine Carbonylgruppe.

Abspaltung von Orcin aus der Cetrarsäure. Simon I, 547 und II, 459 erhielt, indem er 40 g Cetrarsäure mit 80 g

Zinkstaub mischte und mit 200 ccm 15proz. Natronlauge auf dem Wasserbade unter Durchleiten von Wasserstoff 1 Stunde erwärmte, ein Reaktionsgemisch, in welchem er bestimmt Orcin nachweisen konnte (durch Überführung desselben in Orcincarbonsäure, Tribromorcin und Dibenzoylorcin) sowie (1.2) Dimethylphendiol (3.5) $C_8H_{10}O_4$ vom Schmelzpunkt 135—136° und zwei gelbe Körper.

Konstitution der Cetrarsäure. Durch die Untersuchungen von Simon I ist als sicher anzunehmen, daß die Säure zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält, dagegen ist noch nicht entschieden, ob die Cetrarsäure eine Carbonsäure darstellt und ob ein oder zwei Carboxyle vorhanden sind. Von Carbonylgruppen ist mindestens eine vorhanden. Auch eine Methoxylgruppe wurde nachgewiesen.

Vorkommen der Cetrarsäure in der Natur. Im freien Zustande ist Cetrarsäure noch niemals in irgend einer Flechte mit Sicherheit aufgefunden worden. Das was frühere und neuere Autoren als Cetrarsäure gewannen, speziell aus *Cetraria islandica*, war nichts anderes als ein Spaltungsprodukt der Fumarprotocetrarsäure, denn es wurde mittels Alkali und Alkohol gewonnen. Hesse XVII, 472 bezeichnet die Cetrarsäure als Triäthylprotocetrarsäure $C_{54}H_{39}O_{24}(OC_2H_5)_3$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	59,81	59,65	—
H	4,49	4,59	—
OC_2H_5	11,17	9,70	9,86

Die Titration mit $^1/_2$ n-Kalilauge ergab M = 398 und 396.

Doch gibt Hesse XVII, 480 ausdrücklich an, daß er eine Cetrarsäure von der Formel $C_{20}H_{18}O_9$, wie sie Simon gewann, nicht erhalten konnte. Wie sich diese Widersprüche erklären, hat Hesse nicht angegeben.

Diäthylprotocetrarsäure

bildet sich nach Hesse XVII, 475, wenn 4 g Fumarprotocetrarsäure mit 1,6 g fein gepulvertem Kaliumbikarbonat und 250 ccm 97 proz. Alkohols eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt werden. Die abgeschiedene Kristallmasse von fumarsaurem Kalium wird abfiltriert. Im Filtrat hat man diäthylprotocetrarsaures Kalium. Beim Abdestillieren des Alkohols beginnt das Salz sich abzuscheiden und stößt heftig. Man

läßt daher das Ganze bei 50—60° in offener Schale weiter abdunsten. Das abgeschiedene mit Alkohol abgespülte Salz wird nun in wässrigem Kaliumkarbonat gelöst und die Säure durch Salzsäure gefällt. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren aus Eisessig.

Berechnet für $C_{54}H_{40}O_{25}\cdot(OC_2H_5)_2$		Gefunden: I	II
C	59,06	58,81	59,09
H	4,32	4,92	4,34
OC_2H_5	7,64	8,27	7,62

Die mittels der Siedepunktsmethode vorgenommene Bestimmung des Molekulargewichts (Lösung in Aceton) ergab M = 1224 und 1213. Obige Formel verlangt 1178.

Farblose Kriställchen von 220° ab bis 250° verkohlend, ziemlich leicht löslich in heißem Aceton, Alkohol oder Eisessig und sich beim Erkalten der Lösungen meist in kugeligen Aggregaten abscheidend, wenig löslich in Äther, nicht in Benzol, Ligroïn und Chloroform, in Wasser sehr schwer löslich, diesem bitteren Geschmack erteilend.

Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch Eisenchloridspuren rot. Mit schwefelsäurehaltigem Alkohol erhitzt liefert die Säure unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser das blaue Diäthylcetrol.

Wenn Diäthylprotocetrarsäure in alkoholischer Lösung mit $^1/_2$ n-Kalilauge neutralisiert wird, entsteht nach Hesse XVII, 476 das Kaliumsalz $C_{54}H_{37}O_{25}\cdot K_3(OC_2H_5)_2$. Farblose Nädelchen, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, besser in heißem Wasser. Die wässrige Lösung reagiert sauer.

Trimethylprotocetrarsäure

erhielt Hesse XVII, 468, als er 1 g fein gepulverte Fumarprotocetrarsäure mit 15 ccm Methylalkohol im geschlossenen Rohr 48 Stunden bei 100° erhitzte, die sich abscheidenden glänzenden Kriställchen mit Eisessig aufkochte, wusch, trocknete und nun mit der 20fachen Menge Methylalkohol erwärmte sowie $^1/_2$ n-Kalilauge bis zur Neutralisation der Lösung zufügte. Das sich abscheidende trimethylprotocetrarsaure Kalium wird in kohlensaurem Kali gelöst und daraus die Trimethylprotocetrarsäure durch Salzsäure abgeschieden, worauf wiederholt aus Eisessig umkristallisiert wird.

Die Elementaranalyse der bei 120° getrockneten Säure ergab folgende Werte:

Berechnet für $C_{51}H_{30}O_{24}.(OCH_3)_3$:		Gefunden:
C	58,75	58,88
H	4,17	4,16
OCH_3	7,96	7,56

Farblose kurze Prismen und Rhomboeder, schwer farblos zu erhalten, von 200—240° allmählich verkohlend. Ziemlich gut löslich in heißem Eisessig, weniger in heißem Alkohol und Aceton, kaum in Äther, nicht in Benzol, Ligroin, Chloroform und Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch Eisenchloridspuren rot. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, dann blutroter bis dunkelrotbrauner Farbe, Kali und Natronlauge mit gelblicher, Ammoniak schwer.

Das Kaliumsalz $C_{57}H_{45}O_{27}K_3$ entsteht, wenn man die Trimethylprotocetrarsäure mit Alkohol erwärmt und dazu $^1/_2$ n-Kalilauge bis zur Neutralisation zufügt. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, das saure Reaktion annimmt.

Trimethylcetrol.

Es entsteht nach Hesse XVII, 470, wenn 1 g Trimethylprotocetrarsäure oder Fumarprotocetrarsäure mit 15 ccm Methylalkohol, dem 0,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugefügt sind, im geschlossenen Rohr bei 100° mehrere Stunden erhitzt wird, neben Kohlensäure, die beim Öffnen des Rohres entweicht. Nach 6 Stunden hat sich ein dunkelblauer Niederschlag abgeschieden (der nach Hesse Polytrimethylcetrol darstellt). Wird das dunkelblaue Filtrat in Wasser gegossen, so fällt Trimethylcetrol aus. Im Exsikkator getrocknet, bildet es grünlichblaue Brocken. Es entsteht aus der Trimethylprotocetrarsäure nach Hesse nach der Gleichung:

$$C_{57}H_{48}O_{27} = C_{54}H_{46}O_{20} + 3\,CO_2 + H_2O.$$

In seinen Eigenschaften gleicht es nach Hesse dem Diäthylcetrol.

Dimethylprotocetrarsäure.

erhielt Hesse XVII, 470 bei einstündigem Kochen von 2 g Fumarprotocetrarsäure, 1,2 g fein gepulvertem Kaliumbikarbonat und 200 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler. Von der filtrierten Reaktionsflüssigkeit wird der Methylalkohol bis auf 30 ccm abdestilliert. Hierbei kristallisiert dimethylprotocetrar-

saures Kalium aus. Die mit Methylalkohol gewaschene und getrocknete Kristallmasse löst man in wässrigem kohlensaurem Kali und fällt mit Salzsäure. Der getrocknete Niederschlag wird schließlich durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt.

Elementaranalyse: Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Werte:

Berechnet für $C_{54}H_{40}O_{25}(OCH_3)_2$:		Gefunden:
C	58,42	58,31
H	4,01	4,08
OCH_3	5,36	5,62

In heißem Eisessig und Alkohol leichter löslich als Trimethylprotocetrarsäure, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid rot. Kurze gelbliche Prismen von etwa 240° an sich bräunend, bei 260° schwarz werdend. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, dann blutroter Farbe, Ätzalkalien mit gelber Farbe. Mit schwefelsäurehaltigem Methylalkohol auf 100° erhitzt entsteht ein dunkelblauer Farbstoff. Das Kaliumsalz reagiert in wässriger Lösung sauer.

Diäthylcetrol

erhielt Hesse XVII, 477, indem er je 1 g Diäthylprotocetrarsäure oder auch Fumarprotocetrarsäure mit 15 ccm 97proz. Alkohol, der mit 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt war, in geschlossener Röhre auf 100° erhitzte. Es entsteht eine dunkelblaue Reaktionsflüssigkeit und ein dunkelblauer Absatz. Beim Öffnen des Rohres entweicht Kohlensäure.

Die filtrierte blaue Lösung wird in Wasser gegossen, wobei sich das Diäthylcetrol als blaue Masse abscheidet. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz gab folgende Werte:

Berechnet für $C_{51}H_{38}O_{18}\cdot(OC_2H_5)_2$:		Gefunden:	
C	64,17	63,95	63,96
H	4,70	5,13	5,10
OC_2H_5	8,75	—	8,72

Nach Hesse entsteht der Körper aus Diäthylprotocetrarsäure gemäß der Gleichung

$$C_{54}H_{40}O_{25}\cdot(OC_2H_5)_2 = C_{51}H_{38}O_{18}\cdot(OC_2H_5)_2 + 3\,CO_2 + H_2O.$$

Das Diäthylcetrol schmilzt nicht und schmeckt bitter. Alkohol, Aceton und Eisessig lösen, namentlich in der Wärme, reichlich, Chloroform sehr reichlich, Äther und Benzol kaum, Ligroïn nicht.

Die alkoholische Lösung ist braunrot, wird aber auf Zusatz von wenig Schwefelsäure oder Salzsäure dunkelblau, durch wenig Eisenchlorid tintenschwarz.

Natronlauge löst mit grünlichgelber Farbe, mit Salzsäure gibt diese Lösung grünblaue Flocken. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Diäthylcetrol mit blutroter, dann braunroter Farbe.

Polyäthylcetrol

bildet sich nach Hesse XVII, 478 durch Erhitzen von Fumarprotocetrarsäure mit schwefelsäurehaltigem Alkohol als dunkelblaues Pulver. Abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurde es aufs Neue mit schwefelsäurehaltigem Alkohol behandelt und schließlich mit Eisessig ausgekocht.

Hesse faßt den Körper als ein Polymeres von Diäthylcetrol auf $= 2\,C_{31}H_{38}O_{18}\cdot(OC_2H_5)_2$

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,17	63,99
H	4,70	4,99
OC_2H_5	8,75	7,06

Ob diese Auffassung zu Recht besteht, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Gehalt: Aus *Cetraria islandica* gewann Hesse rund 3proz. Fumarprotocetrarsäure.

Kullensissäure (Zopf).

Lit.: Zopf XXV, 17—19.

Vorkommen: In *Ramalina Kullensis* Zopf.

Darstellung: Man zieht die Flechte wiederholt mit Benzol aus, um Usninsäure, Chlorophyll usw. hinwegzuschaffen, trocknet sie und kocht sie zweimal mit viel Aceton aus. Die heiß filtrierten vereinigten Acetonauszüge destilliert man bis auf ein Volum ab, das etwa der Hälfte der angewandten Flechtenmasse entspricht, und läßt die Lösung zwei Tage im offenen Kolben stehen. Hierbei scheidet sich Wachs ab, das man abfiltriert. Nach weiterem Einengen bis auf ein kleines Volum kristallisiert die Kullensissäure aus. Auf dem Absaugefilter

von der braunen Mutterlauge befreit, wird sie zuerst mit Benzol ausgekocht, dann wiederholt aus kochendem Aceton umkristallisiert, das nach starkem Einengen bis zur beginnenden Kristallisation die Säure in feinsten weißen Nädelchen ausfallen läßt.

Eigenschaften: Die Säure schmeckt stark bitter. Sie schmilzt nicht, sondern verkohlt über 260° hinaus allmählich, nachdem sie sich von etwa 230° ab verfärbt hat. Beim Erhitzen über 265° hinaus entsteht kein Sublimat von Fumarsäure.

In kochendem Äther sehr schwer, in kochendem Benzol kaum, in kochendem Aceton schwer, aber immer noch am besten löslich, in kaltem Wasser nahezu unlöslich. Ätzalkalien und kohlensaure Alkalien lösen mit gelber, nach einiger Zeit dunkler werdender Farbe; doppeltkohlensaures Natron löst schwer mit kaum gelblicher. Auf Salzsäurezusatz zu dieser Lösung fällt der Bitterstoff (unverändert?) aus.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid rot.

Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine rote Lösung, aus der auf starken Wasserzusatz rostrote Flocken ausfallen.

Spaltungsprodukte.

Beim anhaltenden Kochen der Säure mit Wasser entsteht ein Produkt, das sich mit gelber, allmählich dunkler werdender Farbe löst und Wolle wie Seide in der wässrigen Lösung echt färbt (rostbräunlich).

Wird die alkoholische Lösung der Säure mit ein paar Tropfen von Salzsäure auf dem Wasserbade bis zum Eindunsten erhitzt, so entsteht ein aus dem Roten ins Violette, Blaue und schließlich Spangrüne übergehender Körper.

Elementaranalyse: Die bei 115° getrocknete Säure lieferte bei der Verbrennung folgende Werte:

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_{10}$		$C_{23}H_{18}O_{12}$:	Gefunden:		
			I	II	Mittel
C	56,43	56,32	56,18	56,04	56,11
H	3,96	3,68	3,90	3,87	3,88

Sollte sich erstere Formel als die richtigere erweisen, so würde sich die Kullensissäure von der Scopulorsäure nur durch ein Mehr von einem O unterscheiden.

Die Kullensissäure ist in *Ramalina Kullensis* zu rund 2 % enthalten. Ihren Sitz hat sie im Mark, das sich daher mit Alkalien gelb, nicht rostrot färbt.

Ramalinsäure (Hesse).

Lit.: O. Hesse XVI, 23; XVIII, 118; Zopf XXI, 304—306.

Vorkommen: In *Ramalina farinacea* (L.), sowie in einer *Usnea* aus Ostafrika, die *U. longissima* Ach. sein soll.

Darstellung: Man zieht die Flechte aus, wäscht den Auszug mit wässrigem Natriumbikarbonat, trennt die Waschflüssigkeit ab und färbt sie mit Salzsäure aus. Die Fällung wird in Äther gelöst und dieser abdestilliert. Zur Entfernung von Usninsäure wird der Rückstand mit heißem Benzol behandelt, worauf man ihn aus heißem Eisessig umkristallisiert.

Eigenschaften: Kleine weiße Nadeln, welche stark bitter schmecken und wasserfrei sind. Sie schmelzen, nachdem sie sich von etwa 230° zu verfärben beginnen, zwischen 240 und 245° zu einer schwarzen Masse: Ziemlich gut löslich in heißem Eisessig und Alkohol, sowie in Acetessigäther, aus welchem sie sich beim Erkalten langsam abscheidet, wenig in kochendem Essigäther, aus dem sie beim Erkalten sofort kristallisiert, nicht in Benzol, Ligroïn, Petroläther.

Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird mit wenig Eisenchlorid purpurrot.

Wässriges Kaliumbikarbonat, sowie Sodalösung nehmen die Säure unter anfänglicher Gelbfärbung auf, die aber bald dunkler wird. In Ammoniak quillt die Säure erst gallertig auf und löst sich dann mit gelber Farbe. Chlorbaryum gibt in der konzentrierten ammoniakalischen Lösung einen amorphen flockigen Niederschlag (Baryumsalz), der sich in Wasser löst.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, nach wenigen Minuten blutrot werdender Farbe. Beim Eintragen in viel Wasser scheiden sich orangerote Flocken ab.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Säure ergab nach Hesse XVI, 23 die Formel $C_{30}H_{26}O_{15}$, die er später (XVIII, 118) in $(C_{18}H_{14}O_9)n$ umänderte.

	Berechnet für $C_{30}H_{26}O_{15}$:	für $C_{18}H_{14}O_9$:	Gefunden:	
C	57,48	57,73	57,45	57,67
H	4,18	3,77	4,12	3,82

Eine Molekulargewichtsbestimmung fehlt leider.

Beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Alkohol liefert die Säure einen blauen bis spangrünen Körper.

Auf Grund der Tatsache, daß die Ramalinsäure die gleiche prozentische Zusammensetzung hat, wie die Protocetrarsäure (siehe diese) und auch bezüglich der Löslichkeit, der Nichtschmelzbarkeit, dem Verhalten zu konzentrierter Schwefelsäure, zu salzsaurem Alkohol usw. mit letzterer übereinstimmt, vermutete ich, daß beide Säuren identisch sind. Vgl. Zopf XXI, 306.

Physodalsäure (Zopf 1897).

Lit.: Zopf VII, 288; IX, 350; Hesse X, 423.

Vorkommen: In *Parmelia (Hypogymnia) physodes* (L.), nicht aber in *P. (Hypogymnia) pertusa* Schranck.

Darstellung: Man kocht die Flechte wiederholt mit Äther aus, destilliert das Lösungsmittel ab, zieht den Rückstand zur Entfernung von Physodsäure mit kleinen Mengen kalten Äthers aus, sodann zur Entfernung von Atranorsäure mit kleinen Mengen kochenden Benzols und kristallisiert das Zurückbleibende aus Äther um.

Elementaranalyse: Die bei bei 120° getrocknete Säure gab Hesse X, 424 folgende Werte:

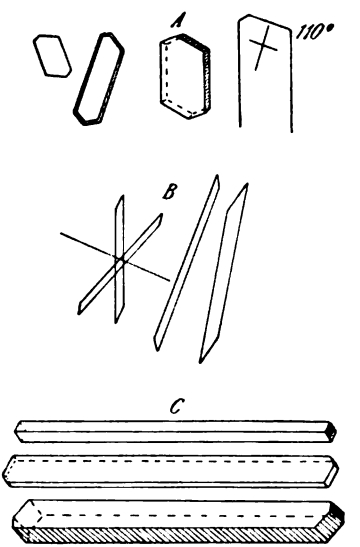
	Berechnet für $C_{24}H_{20}O_{12}$:	Gefunden:	
		I	II
C	57,60	57,98	57,65
H	4,00	3,82	4,26

Die Physodalsäure kristallisierte aus Äther in Formen, die dem bloßen Auge als feinste kurze Nädelchen erscheinen. Bei starker Vergrößerung treten sie in Form von Prismen entgegen, welche Neigung zu plattenförmiger Ausbildung zeigen. Die beiden tafelig ausgebildeten Flächen haben die Form von Rhomben, deren Spitzen schräg zur Längsrichtung weggeschnitten sind (Fig. 28 *A*). Liegen die Tafeln mit ihrer Längsrichtung parallel dem Hauptschnitt des Polarisators, so erscheinen sie bei gekreuzten Nikols dunkelgrün. Die Auslöschungen liegen parallel und senkrecht zu einer der schrägen Endkanten (in Fig. 28 *A* durch das Kreuz angedeutet). Die schmalen parallelen Seitenflächen stehen zu den tafeligen Flächen nicht senkrecht, sondern schief. Ein Querschnitt

durch den Kristall müßte also die Form eines Rhombus haben. Auch die dachförmig zusammengeneigten Endflächen der Kristalle scheinen schief zu den Tafelflächen zu stehen. Weitere Eigenschaften habe ich wegen der Kleinheit der Kristalle nicht feststellen können.

Aus heiß gesättigter Lösung in Eisessig beim Erkalten eben ausgefallene Kriställchen zeigen bei starker Vergrößerung die Gestalt von sehr schmalen dünnen rhombischen Blättchen (Fig. 28 *B*). Durch langsames Auskristallisieren aus absolutem Alkohol erhält man teils vierseitige Prismen, die an den Enden schräg abgeschnitten sind, teils vierseitige schmale Platten, deren Enden durch dachförmig zusammengeneigte Flächen begrenzt erscheinen (Fig. 28 *C*). Letztere liegen zu der breiten Fläche schief.

Fig. 28.



Beim Kauen zeigen die Kristalle stark bitteren Geschmack.

Die Physodalsäure schmilzt nicht. Von etwa 225—230° verfärbt sie sich ins Rötliche, wird mit steigender Temperatur rotbraun und verwandelt sich über 260° hinaus in eine kohlschwarze Masse. In diesem Verhalten gleicht die Substanz mehreren anderen Flechtensäuren (Salazinsäure, Usnarsäure, Cetrarsäure, Protocetrarsäure, Fumar-Protocetrarsäure, Bryopogonsäure). Im oberen Teile des Schmelzröhrchens setzen sich purpurviolette Tröpfchen ab, nicht aber Kristalle von Fumarsäure.[1]) Äther, sowie Alkohol lösen in der Kälte sehr schwer, in der Wärme ein wenig besser; Chloroform und Benzol selbst beim Kochen noch sehr schwer, während Eisessig in der Wärme reichlich löst, um die Säure beim Erkalten in der größten Menge wieder ausfallen zu lassen.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid himbeer- bis purpurrot. Ver-

[1]) Es kann sich also nicht um Fumar-Protocetrarsäure handeln.

dünnte Kali- oder Natronlauge lösen mit etwa rotgelber oder ungarweinartiger, kräftigere mit etwa rotbrauner Farbe. In verdünntem kohlensauren Natron löst sich die Säure mit gelber Farbe; selbst in verdünntem Natriumbikarbonat ist sie löslich.

Ziemlich charakteristisch sind die Farbreaktionen, welche man mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Die Lösung ist nämlich anfänglich zitronengelb, geht aber binnen einigen Minuten ins Rotgelbe, Weinrote, Purpurbraune bis Violettbraune über. Was sich von Physodalsäure dabei etwa nicht löst, wird dunkelbraun gefärbt.

Beim Kochen der alkoholischen, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung entsteht ein blauer Farbstoff (die Lösung wird erst gelblich, dann rötlich, schmutzigviolett und schließlich beim Abdampfen blau). Die nämliche Reaktion geben Cetrarsäure, Protocetrarsäure, Fumar-Protocetrarsäure.

Reduktionsvermögen: Nach meinen Beobachtungen vermag die Physodalsäure, in Sodalösung gelöst, Permanganatlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich zu reduzieren.

Spaltungsprodukte.

Wird Physodalsäure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so entsteht Gasentwickelung und nach starkem Wasserzusatz fallen aus der Reaktionsflüssigkeit rotgelbe bis bräunliche Flocken aus, die in Alkohol, nicht aber in Wasser löslich sind. Die Gasentwickelung läßt sich sicher beobachten, wenn man ein Kristallhäufchen zwischen Objektträger und Deckglas bringt, und nach Zusatz der konzentrierten Schwefelsäure bei schwacher Vergrößerung betrachtet.

Beim Kochen der Physodalsäure mit verdünnter Kalilauge tritt keine Abspaltung von Orcin ein, denn nach Zusatz eines Tropfens Chloroform und abermaligem Kochen wird die Lösung zwar intensiver rot, fluoresziert aber nicht grün, auch nicht nach dem Erkalten.

Mit einer kleinen Menge Kali- oder Natronlauge verrieben, gibt die Physodalsäure eine dunkelrotbraune Verbindung, welche aber nicht zu kristallisieren scheint. (Unterschied von Salazinsäure und Usnarsäure.)

Beim Zusammenbringen der Physodalsäure mit kaltem Barytwasser zersetzt sie sich, und es entsteht eine Verbindung, welche mit dem Baryt ein rost- bis ziegelrotes Salz bildet.

Caprarsäure (Hesse).

Lit.: O. Hesse VII, 1987; X, 423.

Vorkommen: In *Parmelia caperata* (L.) nach Hesse.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus. Beim Erkalten scheidet sich Caprarsäure im Verein mit Usninsäure usw. ab. Letztere Stoffe entfernt man durch kochendes Benzol. Die schließliche Reinigung wird durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol oder heißem Eisessig bewirkt.

Elementaranalyse: Die bei 120° getrocknete Säure lieferte Hesse bei der Verbrennung folgende Werte:

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_{12}$:		Gefunden:
C	57,60	57,88
H	4,00	4,00

Eigenschaften: Aus Eisessig kristallisiert die Säure in kleinen farblosen Nadeln, die in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol schwer, in heißem Eisessig besser löslich sind. Sie schmecken beim Kauen bitter. Gegen 240° beginnt sich die Säure zu bräunen und verkohlt bei etwa 260°.

Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid purpurn. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotgelber, dann purpurner Farbe, nach Wasserzusatz fallen braune amorphe Flocken aus. Konzentrierte Kalilauge löst mit gelber, bald dunkler werdender Farbe, was namentlich beim Erwärmen geschieht. Kohlensaure Alkalien wie Ammoniak lösen mit gelber, bei längerem Stehen oder Erwärmen rotbraun werdender Farbe. Dagegen sind die Lösungen in Kaliumbikarbonat farblos.

Salze.

Das Baryumsalz $C_{24}H_{18}O_{12}Ba$ wird nach Hesse erhalten, wenn man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum fällt. Es stellt einen schwach gelblichen, in kaltem Wasser etwas löslichen, an der Luft zu unansehnlicher Masse eintrocknenden Niederschlag dar.

Verhalten zu Essigsäureanhydrid. Wird Caprarsäure mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid am Rück-

flußkühler zwei Stunden gekocht und die Lösung nach Zusatz von etwas Wasser bei gelinder Wärme abgedunstet, so bleibt ein bräunlicher, Kristalle von wohl zurückverwandelter Caprarsäure enthaltender Syrup, den man unter Acetonzusatz filtriert und im Exsikkator zur Trockne bringt. Dieser Rückstand stellt nach Hesse Caprarsäureanhydrid dar.

Elementaranalyse: Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung folgende Werte:

Berechnet für $C_{24} H_{18} O_{11}$:		Gefunden:
C	59,75	60,03
H	3,69	3,93

Das Anhydrid löst sich leicht in Alkohol. Die Lösung wird mit Spuren von Eisenchlorid rotbraun. In kaltem kohlensauren Kalium mäßig leicht, in der Wärme leicht löslich und sich dabei in Caprarsäure zurückverwandelnd.

Verhalten zu alkoholischem Kalihydrat. Wird 1 g Caprarsäure mit 2 g gepulvertem Kalihydrat und 150 ccm 97 proz. Alkohols 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, so erhält man nach Hesse IX, 426 die einbasische Capransäure $C_{23} H_{20} O_{10}$.

Die Caprarsäure ist nach Hesse eine Dicarbonsäure

$$C_{22} H_{18} O_8 \begin{cases} COOH \\ COOH. \end{cases}$$

Dem bei Behandlung der Caprarsäure mit Essigsäureanhydrid entstehenden Caprarsäureanhydrid gibt Hesse die Formel

$$C_{22} H_{18} O_8 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} O.$$

B. **Salazinsäure-Sippe.**

Die hierher gehörigen Flechtensäuren unterscheiden sich von denen der Protocetrarsäure-Reihe wesentlich dadurch, daß sie beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol nicht ein blaues, sondern ein rotbraunes Produkt liefern. Sie verkohlen entweder über 260° hinaus oder schmelzen bei höherer Temperatur (über 230°, [1]) meist bei 260—265°) und schmecken fast sämtlich bitter. Hierher gehören:

[1]) Eine Ausnahme bilden die bei 186° schmelzende Alectorsäure und die bei 178—180° schmelzende Cetratasäure.

Usnarinsäure	$(C_9 H_{10} O_4)n$	verkohlt
Stictinsäure	$C_{18} H_{14} O_9$	264°
Scopulorsäure	$C_{19} H_{16} O_9$	260°
Saxatilsäure	$C_{19} H_{14} O_{10}$	verkohlt
Salazinsäure	$C_{19} H_{14} O_{10}$	verkohlt
*Acetylprodukt?	$C_{21} H_{16} O_{11}$	206—207°
*Salazininsäure	$C_{28} H_{24} O_{12}$	verkohlt
Psoromsäure	$C_{20} H_{14} O_9$	265°
*Parellinsäure	$C_{19} H_{16} O_8$	230°
*Parinsäure	$C_{16} H_{14} O_8$	230°
Bryopogonsäure	$C_{20} H_{16} O_{10}$	verkohlt
*Isobryopogonsäure	$C_{20} H_{16} O_{10}$	verkohlt
Zeorsäure	$C_{23} H_{22} O_{10}$	235—236°
Alectorsäure	$C_{28} H_{24} O_{15}$	186°
*Alectorinsäure	$C_{27} H_{24} O_{13}$	220°
*Isobryopogonsäure	$C_{20} H_{16} O_{10}$	verkohlt
Cetratasäure	$C_{29} H_{24} O_{14}$	178—180°
Usnarsäure	$C_{30} H_{22} O_{15}$	verkohlt
*Acetylprodukt(?)derUsnarsäure		209°
Pseudopsoromsäure	$C_{30} H_{24} O_{14}$	262—265°
Pilosellsäure		245°

Salazinsäure (Zopf 1896).

Lit.: Zopf VII, 231; VIII, 278. 283. 305; IX, 347; X, 309; XIV, 110; XIX, 62; XXI, 298; XXV, 3—13. O. Hesse XIII, 473. 445; XIV, 537; XV, 556.

Name: Von *Stereocaulon salazinum* Bory abgeleitet.

Syn.: Conspersasäure Hesse XVI, 40 (1903 aufgestellt); non Salazinsäure Zopf VIII, 281. 295.

Vorkommen:

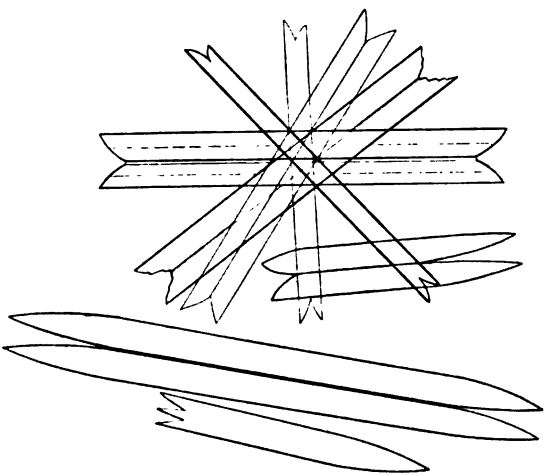
Lecideales:
- *Stereocaulon salazinum* Bory Zopf VII, 231.
- „ *virgatum* Ach. f. *primaria* Wainio Zopf II, 63.
- *Lecidea sudetica* Körb. Zopf, X, 309.

Parmeliales:
- *Parmelia Acetabulum* (Neck.) Zopf IX, 347; Hesse XIV, 537.
- „ *conspersa* (Ehrh.) Zopf VIII, 283; XXI, 298.
- „ *Kamtschadalis* Esch. Zopf VIII, 305 (unter *Everniopsis Trulla* Ach.).
- „ *perforata* (Ach.) Zopf VIII, 278.

Parmeliales { *Parmelia Nilgherrensis* Nyl. Zopf VIII, 281.
Placodium (Squamaria) alphoplacum (Wahlbg.) Zopf XIV, 110.
„ *radiosum* (Hoffm.) Hesse XV, 556.
Phlyctis argena (Ach.) Zopf XIX, 62.
Ramalina angustissima Anzi = *R. subfarinacea* Nyl. Zopf XXV, 3.

Eigenschaften: Bei sehr langsamem Auskristallisieren aus absolutem Alkohol entstehen winzige halbkugelige Aggregate; bei langsamem Auskristallisieren aus Aceton feine kurze Nädelchen, die sich auf dem Absaugefilter zu einer dichten seideglänzenden Schicht zusammenfügen. Die aus heißem Eisessig beim allmählichen Erkalten in der bedeckten Kristallierschale erhaltenen, dem bloßen Auge ebenfalls als feine Nädelchen erscheinenden Kristalle ließen unter dem Mikroskop meist beistehende eigentümliche Formen erkennen (Fig. 29).

Fig. 29.



Kristalle der Salazinsäure, aus Eisessig erhalten, 250fach. Nach Zopf.

Die Säure schmilzt nicht. Von etwa 220—230° ab verfärbt sie sich ins Rötliche, wird bei 245° rotbraun, dann allmählich dunkler und erscheint über 260° hinaus schwarzbraun. Oberhalb der verkohlten Masse zeigt das Schmelzröhrchen einen rotviolettbraunen hauchartigen Belag. Beim Kauen nicht gar zu winziger Kristallmengen ist stark bitterer Geschmack zu bemerken, die gegenteilige Angabe von Hesse XIV, 537 ist falsch.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Bitterstoff in Wasser wie in Benzol nahezu unlöslich, in Äther, Chloroform und Eisessig ziemlich schwer, in Aceton und absolutem Alkohol

schwer löslich. In heißem Wasser löst er sich allmählich unter gleichzeitiger Zersetzung und Gelbfärbung. Beim Kochen lösen Benzol sehr schwer, Äther und Chloroform schwer; Eisessig löst etwas besser, noch etwas besser absoluter Alkohol, während Aceton die Säure allmählich ziemlich reichlich aufnimmt. Die mit heißem Wasser erhaltene Lösung schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung ist nach H. Salkowski inaktiv. Die acetonische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid weinrot, nicht violett.

Verdünntes Natriumbikarbonat löst schwer mit kaum gelblicher, Sodalösung leichter mit gelber, allmählich rotgelb, dann rotbraun werdender Farbe, Ammoniak schwer, mit anfangs gelber, dann gleichfalls rotgelb bis rotbraun werdender Farbe. Mit verdünnter Kalilauge erhält man eine intensiv gelbe Lösung, die schnell ins Rotgelbe, dann Rotbraune übergeht. Von Barytwasser wird die Säure erst rostfarben, dann sepiabraun und nur schwer gelöst mit blasser gelblich-bräunlicher Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber, bald rotgelb, dann rot werdender Farbe. Nach starkem Wasserzusatz fallen aus der Lösung Flocken aus, die auf dem Filter ziegelrot erscheinen und in Wasser wie in Alkohol löslich sind. In Sodalösung gelöst reduziert der Bitterstoff Permanganatlösung augenblicklich schon in der Kälte.

Die von Zopf XXV, 6 mitgeteilten Resultate der Elementaranalyse einer bei 110—120° getrockneten, aus *Ramalina angustissima* erhaltenen Probe lauten:

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_{10}$:	Gefunden: I	II	Mittel
C	56,70	56,94	57,26	57,10
H	3,48	3,62	3,64	3,63

Hesse XIII, 474; XIV, 536 fand für die Säure

	aus *Graphis scripta*:	aus *Parmelia acetabulum*:
C	56,28	56,42
H	3,61	3,63

und berechnete daraus die sicher unrichtige Formel $C_{30}H_{24}O_{16}$ (s. Acetylprodukt).

Salze.

Mit Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien lassen sich nach Zopf und Hesse keine Salze gewinnen, weil sich die

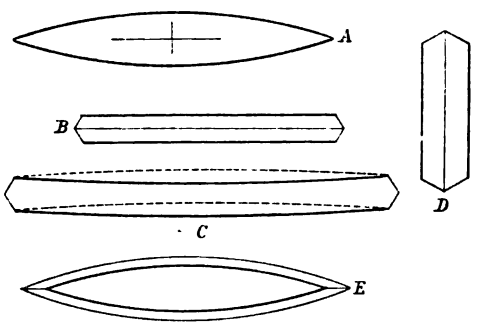
Salazinsäure schon beim bloßen Lösen in diesen Alkalien zersetzt.

Das Baryumsalz soll nach Hesse XIV, 536 durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum als gallertige, nach Wasserzusatz lösliche Abscheidung erhalten werden. Nach meinen Beobachtungen ist dies unrichtig, denn bei der Lösung in Ammoniak wird die Säure, wie oben bereits angeführt, zersetzt. Es handelt sich daher um das Barytsalz eines Zersetzungsprodukts (s. unten).

Acetylprodukt.

Wird Salazinsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler etwa 25 Minuten gekocht (z. B. 0,2 g mit 7 ccm oder $2^1/_4$ g mit 60 ccm), so erhält man nach Zopf XIV, 113; XXI, 298 und XXV, 8–11 Monoacetyl-Salazinsäure (von Zopf früher als Salazinarsäure bezeichnet). Wird die Reaktionsflüssigkeit mit dem gleichen Volum Wasser vermischt, so scheidet sich eine ölartige Masse ab. Nach Zusatz von etwas absolutem Alkohol und schwachem Eindunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade kristallisiert jenes Produkt reichlich aus. Man wäscht es auf dem Absaugefilter mit absolutem Alkohol, löst es in Benzol, engt stark ein und versetzt mit dem dreifachen Volum absoluten Alkohols. Bei zweitägigem Stehen im bedeckten Gefäß scheidet sich fast die ganze Substanz ab, während Harzreste in der Mutterlauge bleiben, die man auf dem Absaugefilter entfernt, um schließlich mit einigen Tropfen absoluten Alkohols auszuwaschen. Die so gereinigte Substanz stellt eine schneeweiße lockere bis schollige Masse dar und schmilzt bei 206—207°. Unter dem Mikroskop erscheinen die etwas an Squamatsäure erinnernden Kriställchen

Fig. 30.



Aus der konzentrierten Benzollösung nach Zusatz von viel absolutem Alkohol ausgefallene stark gestutzte Doppelpyramiden der Acetylsalazinsäure, 540fach. *B*, *C* und *D* von der Seite, *A* und *E* von oben gesehen. Das Kreuz bezeichnet die Richtung der Auslöschung. Nach Zopf.

als stark gestutzte vierseitige Doppelpyramiden (Fig. 30). Die vier Seiten der Pyramide runden sich aber meist so, daß die Kristalle von oben gesehen spindeligen, statt rhombischen Umriß zeigen. Sie sind stark glasglänzend.

Die Substanz schmeckt deutlich bitter. Absoluter Alkohol und Äther lösen in der Kälte sehr schwer, in der Wärme schwer. Kaltes Benzol löst leicht, ebenso heiße Essigsäure (1 Teil Eisessig, 1 Teil Wasser), aus der sie beim Erkalten großenteils ausfällt. Heißes Benzol löst sehr reichlich. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid weinrot.

In verdünntem Natriumbikarbonat löst sich die Substanz schwer und ohne Gelbfärbung und fällt aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder aus, ein Zeichen, daß eine echte Säure vorliegt. Wässriges Natriumkarbonat löst ebenfalls schwer und ohne Gelbfärbung, Ammoniak leicht mit gelber Farbe, verdünnte Kalilauge mit gelber, bald rotbraun werdender Farbe. Konzentrierte Kalilauge dagegen löst nicht und färbt rotbraun. Durch Barytwasser wird die Substanz rotbraun und nur wenig gelöst mit gelber, dann rotbräunlicher Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe. Auf starken Wasserzusatz fallen aus der Lösung ziegelrote Flocken aus, die in Alkohol löslich sind.

Die Verbrennung einer bei 115° getrockneten Probe lieferte Zopf folgende Werte:

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_{11}$:		Gefunden:		
		I	II	Mittel
C	56,76	56,96	56,80	56,88
H	3,60	3,83	3,62	3,72

Mittels der Gefriermethode bestimmtes Molekulargewicht 444 und 466; berechnet 444.

Die Substanz dürfte daher als Monoacetylderivat der Salazinsäure $C_{19}H_{14}O_{10}$ aufzufassen sein. Hesse XIV, 536 nahm für letztere die Formel $C_{30}H_{24}O_{16}$ an, deren Molekulargewicht 640 betragen würde. Nach dem Resultate der Molekulargewichtsbestimmung der Acetyl-Salazinsäure (M im Mittel 455) kann Hesses Formel nicht richtig sein.

Spaltungsprodukte.

1. Spaltung durch Kalilauge. Wird Salazinsäure mit starker überschüssiger Kalilauge zusammengebracht, so zer-

setzt sie sich sofort und entsteht nach Zopf XIV, 111 Salazininsäure, die mit dem Alkali sofort ein ziegel- bis blutrotes Salz bildet, das in feinen zu Rosetten vereinigten Nädelchen kristallisiert, die unter dem Mikroskop als schmale Blättchen erscheinen. Suspendiert man das Salz in Wasser und fügt überschüssige Salzsäure hinzu, so wird nach Hesse XIV, 536 die Salazininsäure als rote amorphe Masse abgeschieden, während sich Kohlensäure entwickelt.[1])

Auch durch verdünnte Kalilauge wird nach Zopf XXV, 11 die Salazinsäure sofort zersetzt und aus der rotgelben, schnell braunrot werdenden Lösung fällt auf Zusatz überschüssiger Salzsäure die Salazininsäure als ziegelrote flockige, getrocknet braunrote, amorphe Masse aus.

Für die bei 100° getrocknete Säure gibt Hesse XIV, 537 als Verbrennungswerte an:

Berechnet für $C_{28}H_{24}O_{12}$:		Gefunden:
C	60,82	61,13
H	4,39	4,87

Doch fehlt für die Richtigkeit der Formel jede Kontrolle. Es ist daher auch fraglich, ob das salazininsaure Kalium nach $C_{28}H_{20}O_{12}K_4$ zusammengesetzt ist, wie Hesse XIV, 537 meint.

Die Entstehung der Salazininsäure aus der Salazinsäure erklärt Hesse XIV, 539 durch Abspaltung von 2 Molekülen Kohlensäure aus letzterer.

Die Salazininsäure schmilzt nicht, sondern verkohlt wie die Salazinsäure. Frisch gefällt löst sie sich ein wenig in Wasser, Alkohol und Äther.

Wird die wässrige Lösung von salazininsaurem Kalium schwach erwärmt, so zersetzt es sich und es wird durch Salzsäure aus der erkalteten Lösung nach Hesse ein amorpher braunschwarzer Körper erhalten.

2. Spaltung durch Natronlauge. Mit starker Natronlauge zusammengebracht spaltet sich die Salazinsäure ebenfalls in Salazininsäure und Kohlensäure und es entsteht sofort ziegel- bis blutrotes salazininsaures Natrium, welches ebenfalls in mikroskopischen Nädelchen bezw. Blättchen kristallisiert.

---

[1]) Hesse XIV, 537 nannte die Salazininsäure Rubidinsäure, weil er die Zopf'sche Mitteilung, die 1½ Monat früher erschien, nicht kannte.

3. Auch durch Ammoniak wird die Salazinsäure sofort gespalten und es bildet sich gleichzeitig ziegel- bis blutrotes salazininsaures Ammoniak, aus dem die Salazininsäure durch Salzsäure frei gemacht wird. (Die Spaltung durch Ammoniak kommt auch in der Natur an Salazinsäure-haltigen Flechten häufig vor, wenn diese durch Exkremente oder Urin besudelt werden. Sie nehmen dann rote Färbung an.)

4. Spaltung durch Baryt- resp. Kalkwasser. Bringt man Salazinsäure mit starkem Baryt- oder Kalkwasser zusammen, so wird ebenfalls Salazininsäure abgespalten, während sich gleichzeitig das Baryt- resp. Kalksalz der letzteren bildet. Diese aus dem Gelben bald rot werdenden Salze sind nach Zopf XIV, 111 amorph, im Wasser nicht löslich.

5. Spaltung durch konzentrierte Schwefelsäure. Werden 0,1 g Salazinsäure mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht, so erhält man eine intensiv rotgelbe Lösung. Beim tropfenweisen Einbringen derselben in viel Wasser entsteht eine Fällung, die auf dem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen leuchtend zinnoberrot, im getrockneten Zustande ziegelrot bis blutrot erscheint.

Diese Fällung enthält nach Zopf XIV, 112 zwei kristallisierende Körper und ein rotes Harz. Durch Behandlung dieses Gemisches mit kaltem Benzol wird ein farbloser Körper weggeschafft, der nach Einengen des Benzols auskristallisiert.

6. Spaltung durch heißes Wasser. Durch Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbade entsteht aus der Salazinsäure ein gelbes bis rostrotes lösliches Produkt. Seide und Wolle werden nach meiner Erfahrung durch diese Lösung rostgelb bis rotbraun gefärbt, je nach der Dauer, und diese Färbung ist luft- und lichtbeständig.

Verhalten zu Alkohol. Wenn man Salazinsäure mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr bei 155—160° $^3/_4$ Stunden erhitzt (z. B. 0,2 g mit 7 ccm) so entsteht eine rotbräunliche Flüssigkeit mit dunkelrotbraunem Absatz von amorphem Aussehen.

Wird die alkoholische Lösung der Salazinsäure mit etwas Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade anhaltend erhitzt, so entsteht kein blauer Körper; die anfänglich gelbe Lösung wird vielmehr intensiv rotbraun und hinterläßt beim Eindunsten einen ziegelroten amorphen Rückstand.

Sitz: Der Sitz der Salazinsäure ist im Mark zu suchen; denn beim Betupfen von Thallus-Querschnitten mit starker Kalilauge oder Barytwasser färbt sich dasselbe ziegelrot bis blutrot.

Gehalt: *Ramalina angustissima* (Anzi) enthält nach Zopf 3—3½ %, *Placodium alphoplacum* (Wahlbg.) etwa ebensoviel.

Psoromsäure (Spica 1882).

Synonyme: Parellsäure Hesse VI, 363 (1897). Es ist höchst fraglich, ob die Parellsäure Schuncks I hierher gehört, da diese Säure nach Hesse XV, 561 in der echten *Ochrolechia parella* (L.) wo sie Schunk gefunden zu haben glaubte, überhaupt nicht vorkommt. Squamarsäure Zopf VIII, 285; Psoromsäure Hesse VI, 363. Psoromsäure Zopf VII, 226 ex parte.

Lit.: Spica I, 431; O. Hesse VI, 363; IX, 270, 272, 274; XI, 517, 542; XIII, 465; XV, 561; XVIII, 173. Zopf I, 129; II, 61; VII, 226, 233, 248, 273; VIII, 285; XIV, 115, 118, 119; XX, 53.

Vorkommen:

Parmeliales:
- *Alectoria implexa* (Hoffm.) Zopf
- *Lecanora varia* (Erh.) Zopf VII, 273; XX, 52.
- *Squamaria crassa* (Hudson) Spica I, 431; Zopf XIV, 115.
- „ *gypsacea* (Sm.) Zopf VIII, 285; XIV, 118.
- „ *Lamarckii* (D. C.) Zopf XIV, 118.

Lecideales:
- *Catocarpus oreites* (Wainio) Zopf XX, 53; VII, 235.
- *Rhizocarpon geographicum* (L.) var. *lecanorinum* Flörke Zopf I, 129.
- „ „ (L.) var. *geronticum* Ach. Hesse XI, 517.
- „ „ (L.) var. *contiguum* Fr. Hesse XI, 527.
- *Cladonia pyxidata* (L.) Hesse IX, 274.
- *Stereocaulon vesuvianum* Pers. Zopf II, 61.
- „ *denudatum* Flörke var. *pulvinatum* Schaer. Zopf VII, 233.
- „ „ Flörke var. *genuinum* Th. Fries. Zopf II, 61.

Graphideen
- *Rocella tinctoria* (L.) Hesse IX, 270.[1])
- *Darbishirella gracillima* (Kremph.) Zahlbr.; Hesse IX, 272.
- *Lepraria latebrarum* Ach. enthält im Gegensatz zu Hesse XI, 542 nach Zopf XXI, 281 keine Psoromsäure: Hesse hat mit einer falsch bestimmten Flechte gearbeitet.

Darstellung: Aus *Squamaria crassa* z. B. gewannen Spica wie Zopf die Säure, indem sie die gepulverte Flechte mit Äther erschöpften, diesen abdestillierten und den Kristallrückstand zur Entfernung von Usninsäure und grünlichen Schmieren mit Benzol behandelten. Die hierin schwer lösliche Psoromsäure bleibt dabei zurück und wird zu weiterer Reinigung wiederholt aus kochendem Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Aus gewöhnlichem Alkohol kristallisiert die Säure, wie schon Spica fand, in feinen seidenglänzenden, auf dem Absaugefilter sich dicht verfilzenden Nadeln und zwar nach Hesse stets mit 1 Mol. Kristallwasser; aus Eisessig gewinnt man sie in Form winziger Prismen, die nach Hesse „bisweilen" 3 Mol. Wasser enthalten sollen. Bei 100° wird die Säure nach Spica wasserfrei, was Hesse bestätigte. Nach Spica schmilzt sie bei 263—264° unter Dunkelfärbung und Zersetzung; Zopf gibt 263—265°, Hesse 262—265° an.

Kalter Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform lösen schwer, kalter Eisessig und Benzol sehr schwer, heißer Alkohol, heißer Eisessig, Aceton und Chloroform ziemlich leicht, heißer Äther und heißes Benzol schwer.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmus und wird durch wenig Eisenchlorid purpurrot bis rotbraun, nicht violettrot oder violett.

Verdünnte Kalilauge, Ammoniak und Sodalösung lösen mit gelber Farbe, mit Natriumbikarbonatlösung erhält man eine farblose Lösung. Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft färbt sich die Kristallmasse blutrot und löst sich bei weiterem Schwefelsäurezusatz mit schön roter oder rotgelber Farbe. Aus dieser Lösung fallen nach starkem Wasserzusatz rotgelbe Flocken aus.

In Sodalösung gelöst vermag die Säure Permanganatlösung schon in der Kälte zu reduzieren.

[1]) Fehlt Beweis.

Zusammensetzung: Spicas Analysen der bei 100° getrockneten Säure ergaben folgende Werte:

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_9$:		Gefunden:			
		I	II	III	Mittel
C	60,30	60,28	60,23	60,29	60,26
H	3,52	3,71	3,83	3,97	3,83

Sie beziehen sich auf ein einheitliches, d. h. aus *Squamaria crassa* isoliertes Präparat und stimmen sehr gut überein. Die von Hesse XI, 520 erhaltenen Werte dagegen, die sich auf Präparate aus drei verschiedenen Flechten beziehen, zeigen teilweis große Differenzen und stimmen bezüglich des Kohlenstoffgehaltes meist nicht mit den Spica'schen überein.

	I	II	III	IV
C	60,76	61,10	60,36	60,54
H	3,67	3,97	3,88	3,97

Die von Hesse hieraus berechnete Formel $C_{21}H_{16}O_9$ ist daher wahrscheinlich unrichtig.

Salze.

Sie sind nach Hesse XI, 522 zur Untersuchung wenig einladend, werden aber von ihm als zweibasisch bezeichnet.

1. Das neutrale Baryumsalz wird nach Hesse erhalten, wenn die Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak mit Chlorbaryum ausgefällt wird. Der gelbliche gelatinöse Niederschlag ist in kaltem Wasser unlöslich und trocknet an der Luft zu unansehnlichen Massen ein.

2. Das Bleisalz gewann Hesse, indem er die alkoholische Lösung der Säure mit wässriger Bleizuckerlösung fällte, den gelblichen gelatinösen Niederschlag mit Alkohol auswusch und ihn im Exsikkator, sowie bei 120° trocknete. Das nur im Exsikkator getrocknete Salz enthielt 1 Mol. Wasser.

3. Das neutrale Silbersalz erhielt Hesse durch Lösen der Säure in kleinem Überschuß von Ammoniak und Hinzufügen von Silbersalpeterlösung in Form eines gelblichen gallertartigen Niederschlags, der sich schwer mit Wasser auswaschen ließ und beim Trocknen an der Luft und im Exsikkator zur hornartigen Masse wurde.

4. Das saure Silbersalz. Die alkoholische Lösung der Parellsäure gibt mit Silbersalpeter keinen Niederschlag. Ein solcher entsteht nach Hesse erst, wenn die alkoholische

Lösung zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt wird. Er ist weiß, gelatinös, in Alkohol unlöslich und stellt nach dem Trocknen an der Luft weiße Brocken dar, die schließlich bei 100° getrocknet wurden.

Spaltungen der Psoromsäure.

1. Durch Jodwasserstoffsäure. Nach dem Verfahren von Zeisel behandelt, liefert die Psoromsäure nach Hesse XI, 520 eine Methoxylgruppe.

2. Durch Barythydrat. Wird 1 Teil Psoromsäure mit Barythydrat (4 Teile auf 200 Wasser) kurze Zeit gekocht, so entsteht nach Hesse XI, 525 Parellinsäure und Kohlensäure.

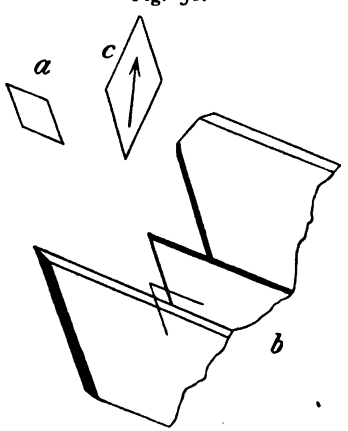
Man gewinnt die Parellinsäure durch Ausfällen der warm filtrierten Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure, Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren desselben als weißen Kristallrückstand.

Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus heißem verdünnten Alkohol oder aus kleiner Menge heißen Eisessigs.

Die Parellinsäure enthält kein Kristallwasser. Die bei 100° getrocknete Substanz gab Hesse die Formel $C_{19}H_{16}O_8$.

	Berechnet:	Gefunden:		
C	61,29	61,71	61,66	61,15
H	4,30	4.79	4,88	4,58

Fig. 31.



Aus Alkohol erhaltene Parellinsäure. *b* bei langsamem, *a* und *c* bei schnellem Auskristallisieren zwischen Objektträger und Deckglas erhaltene Formen, 180fach. Nach Zopf.

Die Parellinsäure kristallisiert aus Eisessig in winzigen Prismen, aus Alkohol in breiten rhombischen Täfelchen (Zopf XIV, 116). Der spitze Winkel des Rhombus beträgt etwa 47°.

Die Parellinsäure schmilzt nach Hesse bei 230° unter Gasentwickelung. Sie löst sich leicht in Äther, heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, schwer in kaltem wie in heißem Benzol. Bitterer Geschmack fehlt.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und färbt

sich mit Spuren von Eisenchlorid blau, mit wenig Chlorkalklösung gelb.

In verdünnter Kalilauge, Ammoniak, Soda- oder Kaliumbikarbonat löst sie sich mit gelber Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure gefällt.

Während Psoromsäure eine Methoxylgruppe enthält, ist dies bei der Parellinsäure nach Hesse XI, 524 nicht der Fall. Er glaubt daher, daß neben Parellinsäure und Kohlensäure bei der Behandlung der Psoromsäure mit Barytwasser Methylalkohol entsteht, was jedoch nicht direkt nachgewiesen wurde.

Von Salzen der Parellinsäure hat Hesse dargestellt das Kaliumsalz, das Ammoniak-, das Baryumsalz und das Silbersalz.

Das Baryumsalz wird erhalten, wenn man die Säure in schwach erwärmtem Ammoniak löst und Chlorbaryum zusetzt.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_8Ba + 6H_2O$		Gefunden:
Ba	22,38	22,27
$6H_2O$	17,42	17,56

Die Parellinsäure ist demnach zweibasisch $= C_{17}H_{11}O_4.(COOH)_2$.

3. Durch Kaliumkarbonat. Wird 1 Teil Psoromsäure mit Kaliumkarbonat (4 Teile auf 100 Teile Wasser) bei Luftabschluß 3 Minuten gekocht, so entsteht nach Hesse XI, 525 ebenfalls Parellinsäure, die man durch Ausfällen mit Salzsäure, Ausäthern und Abdestillieren gewinnt und wie oben reinigt.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_9$		Gefunden:
C	61,29	61,24
H	4,30	4,73

4. Durch Natriumkarbonat. Zopf XIV, 115, 118, 119 erhielt Parellinsäure durch Kochen der Psoromsäure mit wässriger Sodalösung und nach der weiteren oben angegebenen Behandlung. Schmelzpunkt 231 resp. 230°.

5. Durch Kalilauge. Wird Psoromsäure in einem Überschuß von mäßig konzentrierter Kalilauge gelöst und die Lösung $^1/_2$ Stunde stehen gelassen, so ensteht nach Hesse XVIII, 172 Parinsäure. Sie fällt auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure aus und wird von Äther sehr leicht aufgenommen, um beim Abdestillieren desselben in farblosen

kurzen Prismen zurückzubleiben. Sie wird schon nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten. Sie kristallisiert wasserfrei und schmilzt gegen 230° unter Zersetzung.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_8$	Gefunden:	
C	57,46	57,25	57,29
H	4,22	4,43	4,51
OCH_3	9,28	—	9,52

Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, ziemlich gut in Essigsäure, weniger gut in Chloroform. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch wenig Eisenchlorid blau, durch wenig Chlorkalklösung gelb. In Kalilauge und Barytwasser löst sich die Säure mit gelber Farbe.

Beim Kochen der Parinsäure mit Barytwasser (4 Teile Barythydrat) entsteht nach Hesse XVIII, 174, kohlensaurer Baryt, den man abfiltriert und Parininsäure, die aus dem Filtrat durch Salzsäure abgeschieden und mit Äther aufgenommen wird. Sie bleibt beim Abdestillieren in Form von feinen farblosen Nadeln zurück, die man aus verdünntem Aceton umkristallisiert.

	Berechnet für die wasserfreie Säure $C_{14}H_{12}O_6$	Gefunden:
C	60,84	60,86
H	4,38	4,73

Die Parininsäure enthält nach Hesse eine Carboxylgruppe. Sie schmilzt nicht, sondern verkohlt bei etwa 225°. In Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig, besonders in der Wärme leicht löslich, in Chloroform schwer. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren blau. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Kristalle nach einiger Zeit rot und löst beim Erwärmen mit tiefgelber, dann dunkelbrauner Farbe.

Bei der oben erwähnten Zersetzung der Psoromsäure durch Kalilauge wird nach Hesse nicht bloß Parinsäure, sondern noch eine andere Säure ($C_4H_3 \cdot COOH$) erzeugt, deren Existenz aber vorläufig in der Luft schwebt. Hesse drückt diese Beziehungen durch die Gleichung aus:

$$C_{17}H_{11}O_8\begin{cases}COOCH_3\\(COOH)_2\end{cases} + H_2O = C_{13}H_{10}O_4\begin{cases}COOCH_3\\COOH\end{cases} + C_4H_3 \cdot COOH.$$

6. Spaltung durch Essigsäureanhydrid. Wird Psoromsäure 6 Stunden lang bei 85° mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so erleidet sie nach Hesse keine Umwandlung: wendet man aber längeres Kochen am Rückflußkühler an, so entsteht nach Hesse XI, 522 ein Körper, der in mikroskopisch

kleinen weißen Blättchen und Nadeln kristallisiert, sich sehr schwer in heißem Alkohol und Eisessig löst und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung gibt.

7. Spaltung durch Wasser. Spica erhielt durch fünfstündiges Erhitzen der Psoromsäure mit Wasser in geschlossenem Rohr bei 150° keine Veränderung, wohl aber entstand bei Erhöhung der Temperatur auf 200° eine gelbe Lösung nebst einem braunen Residuum, das Säurecharakter zeigte und durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt wurde; ein Teil der Parellsäure blieb unverändert.

8. Spaltung durch konzentrierte Schwefelsäure. Nach Lösen der Psoromsäure und Eintragen der roten Lösung in viel Wasser erhält man Flocken, die auf dem Filter rostrot erscheinen. (Zopf.)

Anilidbildung. Durch Kochen der Psoromsäure mit Alkohol und Anilin erhielt Spica eine gelbe kristallisierende Verbindung, welche nicht schmolz, sondern sich zersetzte in einen kohleartigen Rückstand und in eine den charakteristischen Geruch von Essigsäure zeigende Flüssigkeit. Spica vermutet, daß jene Verbindung das Anilid darstellt.

Stictinsäure (Knop und Schnedermann 1846).

Lit.: Knop und Schnedermann I, 367. O. Hesse X, 441; XVII, 491—494.

Syn.: Stictasäure Hesse XVII, 492. Protocetrarsäure Hesse X, 442.

Vorkommen: In *Sticta Pulmonaria* (L.) von Knop und Schnedermann entdeckt, auch von Hesse vorgefunden.

Darstellung: Hesse zog die Flechte mit Äther aus, wusch den Auszug mit Kaliumbikarbonatlösung und fällte die Waschflüssigkeit mit Salzsäure aus. Zur Reinigung wurde die Fällung in heißem Eisessig gelöst und die Lösung mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf die Säure auskristallisierte. Hierauf wurde sie in angewärmtem Alkohol gelöst. Die mit $^1/_{10}$n Kalilauge neutralisierte Lösung scheidet beim Erkalten gelblichweiße Nadeln des Kaliumsalzes ab, während Verunreinigungen in Lösung bleiben. Man macht hierauf die Säure durch Salzsäure frei und kristallisiert sie aus heißem Eisessig nach Zusatz von heißem Wasser um.

Eigenschaften: Die Stictinsäure kristallisiert in kleinen, sehr schwach gelblichen Nadeln mit 2—6 % Kristallwasser, das bei 100° unter Mattwerden der Kristalle entweicht. Sie schmilzt bei 254° unter Gasentwickelung, nachdem sie sich von etwa 240° zu verfärben begonnen hat.

Ihr Geschmack ist schwach bitter. In heißem Eisessig ist sie ziemlich leicht, in heißem Alkohol wenig, in Äther sehr schwer, in Benzol, Ligroïn und Chloroform unlöslich.

Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch Eisenchloridspuren purpurn.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe und läßt nach starkem Wasserzusatz tief orangegelbe Flocken fallen.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Säure ergab folgende Werte:

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_9$		Gefunden:		
C	58,27	58,39	58,51	58,66
H	3,76	3,77	3,64	3,69
OCH_3	8,29	—	—	7,12

Die Titration mit $^1/_{10}$n-Kalilauge ergab M = 351,5, während die obige Formel 374 verlangt. Die Säure ist somit einbasisch.

Von Salzen hat Hesse XVII, 493 das Kaliumsalz $C_{18}H_{13}O_9K$ dargestellt (wie oben), das in kleinen blaßgelben Nadeln kristallisiert; ferner das Baryumsalz $(C_{18}H_{13}O_9)_2Ba$, welches beim Vermischen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum als flockiger, gelblicher, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten wird.

Spaltungsprodukte.

Hesse gab X, 442 an, daß sich die Säure beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge spalte in Cetrarsäure (Protocetrarsäure) und Fumarsäure. Später XVII, 491 widerrief er diesen Befund.

Er mußte infolgedessen auch seine frühere Behauptung, die Stictinsäure sei nichts anderes als Protocetrarsäure (Fumarprotocetrarsäure) zurücknehmen.

Daß die Stictinsäure beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol keinen blauen Farbstoff liefert, haben bereits Schnedermann und Knop gezeigt.

Nach Hesse gibt Stictinsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Jodalkyl, Orcin wird dabei nicht gebildet.

Hesse erhielt nur 0,16 % Stictinsäure aus der Flechte.

Scopulorsäure (Zopf 1906).

Lit.: Zopf XXV, 15; XXIV, 578.

Vorkommen: In *Ramalina scopulorum* (Dicks.).

Darstellung: Die zuvor durch Auskochen mit Benzol von Usninsäure befreite Flechte wurde zweimal mit heißem Aceton ausgezogen. Engt man die vereinigten Auszüge durch Abdestillieren auf ein geringes, etwa der Hälfte der Flechtenmasse entsprechendes Volum ein und läßt sie 24 Stunden stehen, so fällt ziemlich reichlich Wachs aus, daß man abfiltriert. Hierauf destilliert man bis zur beginnenden Kristallisation ab. Es fällt reichlich Scopulorsäure aus. Nachdem sie durch Auskochen mit Benzol von Usninsäureresten befreit ist, wird sie durch Umkristallisieren aus möglichst kleinen Mengen heißen Acetons gereinigt. Das beim Erkalten der heißen acetonischen Lösung etwa noch ausfallende Wachs wird entfernt, worauf man bis zum Kristallisieren abdestilliert.

Eigenschaften: Aus der gesättigten acetonischen Lösung kristallisiert die Säure in Form feiner seideglänzender Nädelchen, die sich auf dem Absaugefilter asbestartig zusammenfügen, aus der verdünnten Lösung bei langsamem Eindunsten in winzigen sphärokristallartigen Aggregaten, aus kochender Essigsäure in Rosetten feinster Nädelchen. Sie schmeckt stark bitter und schmilzt bei etwa 260° unter starker Gasentwickelung zur dunkelbraunen Flüssigkeit, nachdem schon von etwa 245° Verfärbung eingetreten. In Äther und kochendem Benzol sehr schwer löslich, löst sie sich in kochendem absoluten Alkohol, heißem Eisessig, Essigsäureanhydrid und kochendem Aceton mäßig gut. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch Eisenchloridspuren violett.

Verdünnte Kalilauge löst mit gelber, dann rotgelber, beim Erhitzen braunrot werdender Farbe. Zusatz von etwas Chloroform zu der erhitzten Lösung bewirkt nicht grüne Fluoreszenz. Ammoniak und Sodalösung lösen weniger leicht und mit gelber Farbe, wässriges Natriumbikarbonat löst schwer und ohne Gelbfärbung. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Säure wieder aus. Barytwasser färbt intensiv gelb und löst sehr schwer, mit gelblicher Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotgelb und läßt auf starken Wasserzusatz rostrote Flocken ausfällen. Die Lösungen in Ätzalkalien

und kohlensauren Alkalien dunkeln nach. Beim Kochen der Substanz mit salzsäurehaltigem Alkohol entsteht kein blaugrüner, sondern ein rotbrauner Körper. In Sodalösung gelöst vermag der Bitterstoff Permanganatlösung in der Kälte nicht zu reduzieren.

Analyse: Die Verbrennung der bei 115° getrockneten Substanz gab folgende Werte:

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_9$		Gefunden:		Mittel
C	58,76	58,84	58,61	58,72
H	4,12	3,87	3,53	3,70

Wird Scopulorsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler $^3/_4$ Stunden gekocht, z. B. 0,3 g mit 10 ccm, so erhält man eine kaum gefärbte Lösung, aus welcher nach dem Erkalten und nach Zusatz von dem gleichen Volum Wasser ein farbloser Körper in feinen Nädelchen kristallisiert. Auf dem Absaugefilter gesammelt und mit Essigsäure gewaschen schmolz er in getrocknetem Zustande bei 235–236° zur braunen Flüssigkeit und ließ sich durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure reinigen. In Benzol und Aceton in der Kälte mäßig leicht, in der Wärme leicht löslich, wurde er von kaltem absoluten Alkohol sehr schwer, von kochendem schwer, von kochendem Äther sehr schwer, von heißem Eisessig ziemlich gut, von verdünnter heißer Essigsäure weniger gut gelöst.

Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, alsbald rot werdender Farbe, auf starken Wasserzusatz fallen aus der Lösung rostrote Flocken. Kalilauge löst mit gelber oder rötlich gelber Farbe, die bei längerem Stehen nicht nachdunkelt. In doppeltkohlensaurem Kali ist die Substanz schwer löslich und wird daraus durch Salzsäure gefällt.

Bei der Verbrennung lieferte die bei 100° getrocknete Substanz folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_{10}$			Gefunden:	Mittel
C	58,60	58,69	58,66	58,67
H	4,19	4,63	4,40	4,51

Es liegt daher wohl das Monoacetylderivat der Scopulorsäure, $C_{19}H_{16}O_9$, vor.

Spaltungsprodukte.

Bei dreistündigem Erhitzen mit Wasser tritt keine Bildung eines gelben wasserlöslichen Körpers auf, im Gegensatz zu Salazinsäure, Kullensissäure, Saxatilsäure.

Saxatilsäure (Zopf).

Vorkommen: In *Parmelia saxatilis* L.

Darstellung: Man kocht die Flechte zweimal mit dem doppelten Volum Äther aus, um ätherlösliche Substanzen zu entfernen. Die Saxatilsäure bleibt dabei als schwer löslich fast ganz in den Flechtenteilen zurück. Kocht man diese nach vorherigem Trocknen zweimal mit Aceton aus (auf 100 g Flechte jedesmal 1 Liter Aceton), so geht die Säure reichlich in Lösung. Die acetonischen Auszüge scheiden beim Erkalten Wachs ab, das man abfiltriert. Engt man die vereinigten Auszüge durch Abdestillieren auf die Hälfte ein und läßt erkalten, so scheidet sich noch etwas Wachs ab. Nach Abfiltrieren desselben destilliert man soweit ab, bis sich die Säure eben abzuscheiden beginnt und läßt nun in der Kälte vollständig auskristallisieren. Auf dem Absaugefilter von der braunen Mutterlauge befreit und mit kaltem Benzol gewaschen, sieht die Säure rötlich weiß aus. Nach weiterem Umkristallisieren aus Aceton erscheint sie weiß und rein.

Eigenschaften: Die Saxatilsäure kristallisiert aus Aceton in feinen farblosen Nädelchen, die sich bei langsamem Auskristallisieren zu kleinen Polstern vereinigen. Sie schmilzt nicht, sondern verkohlt bei etwa 266°, nachdem sie sich von etwa 250° zu röten begonnen hat, um weiterhin rotbraun, dann braun, schließlich schwarz zu werden. Fumarsäurekristalle in Sublimatform werden auch bei Erhitzen auf 270° im oberen Teile des Schmelzröhrchens nicht abgeschieden. Der Geschmack ist ein sehr stark bitterer.

In kaltem Wasser ist die Säure kaum löslich, in kochendem schwer und unter Zersetzung mit gelblicher Farbe, die bei stundenlangem Kochen mehr gelbbräunlich wird. Benzol löst auch beim Kochen kaum, Äther sehr schwer, Chloroform ebenfalls sehr schwer, heißer Alkohol schwer, kochendes Aceton etwas besser, wenn auch nicht gerade leicht.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren rot.

Beim Kochen der Säure mit salzsaurem Alkohol entsteht kein blaues, sondern ein schön rotbraunes amorphes Produkt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe; bei Zusatz von viel Wasser fallen aus der Lösung rostrote Flocken aus.

Wässrige Ätzalkalien, kohlensaure Alkalien und doppeltkohlensaure lösen mit gelber Farbe, doch geht diese bei kürzerem oder längerem tagelangen Stehen in rotgelb, schließlich in rotbraun bis purpurbraun über.

Elementaranalyse: Die bei 115° getrocknete Säure lieferte bei der Verbrennung folgende Werte:

I. 0,1433 g gaben 0,2961 CO_2, entspr. 0,08075 C und 0,0468 H_2O, entspr. 0,0052 H.
II. 0,1422 g gaben 0,2948 CO_2, entspr. 0,0804 C und 0,0473 H_2O, entspr. 0,005255 H.

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_{19}H_{14}O_{10}$	I	II	Mittel
C	56,70	56,35	56,43	56,39
H	3,48	3,63	3,69	3,66

Die Saxatilsäure wäre hiernach isomer der Salazinsäure.

Spaltungsprodukte.

1. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser entsteht aus der Saxatilsäure ein rostfarbenes amorphes Produkt, welches in Wasser löslich ist. Die Lösung färbt Wolle und Seide echt in rostfarbenen Tönen.

2. Bringt man Saxatilsäure mit starker Kali- oder Natronlauge zusammen, so zersetzt sie sich sofort und es entsteht eine neue Säure, die Saxatilinsäure, welche mit dem Alkali sofort ein rost- bis braunrotes amorphes Salz bildet (im Gegensatz zu dem auf gleiche Weise erhaltenen kristallisierenden Salze der Salazininsäure).

Usnarinsäure (Hesse 1905).

Lit.: O. Hesse XVIII, 128.

Vorkommen: Die Angabe Hesses, daß die Säure in *Usnea barbata* var. *hirta* (auf Cinchonen in Madras vorkommend) vorhanden sei, ist sehr zu bezweifeln. Wahrscheinlich handelt es sich um eine ganz andere Species.

Darstellung: Die Säure fällt beim Erkalten des ätherischen Auszugs als schmutzig-weißliche Masse aus. Man nimmt sie mit heißem Chloroform auf, das einen weißen Stoff ungelöst läßt, verdunstet das Chloroform und behandelt den kristallinischen Rückstand mit erwärmtem Tetrachlorkohlenstoff zur Entfernung von Usninsäure. Hierauf kristallisiert man aus heißem Eisessig um, dem man heißes Wasser bis zur beginnenden Kristallisation zusetzt.

Eigenschaften: Aus Essigsäure in Form eines weißen bis schwach gelblichen (?) Pulvers zu erhalten, das unter dem Mikroskop aus „körnigen" Kristallen besteht. Die Säure schmilzt nicht, sondern verkohlt bei 240°, nachdem sie schon von 200° ab sich zu bräunen begonnen hat. In Alkohol wie Eisessig in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich; heißes Chloroform löst ziemlich gut, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff lösen wenig, Ligroïn nicht.

Beim Kauen schmeckt die Säure intensiv bitter. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch wenig Eisenchlorid rotbraun. Beim Zusammenbringen mit kräftiger Kalilauge wandelt sich die Säure in eine rote Verbindung um, die sich in viel Wasser leicht löst. Salzsäure scheidet aus der Lösung rote Flocken aus. In verdünnter Kalilauge löst sich die Säure mit gelber, schnell dunkel-braunrot werdender Farbe, in verdünnter warmer Sodalösung mit gelber Farbe; beim Erkalten gesteht die Lösung zu einer Gallert. Ähnlich ist das Verhalten zu Kaliumbikarbonat und zu Ammoniak. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe, auf Zusatz von viel Wasser fallen rote Flocken aus.

Elementaranalyse: Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung folgende Werte:

	Berechnet für $(C_9 H_{10} O_4)_n$	Gefunden:	
C	59,31	59,43	59,22
H	5,53	5,51	5,23

Bryopogonsäure (Hesse 1901).

Syn.: Salazinsäure Zopf XIV, 142; VIII, 295.

Lit.: Hesse XIV, 529.

Vorkommen: Nach Hesse angeblich in *Alectoria (Bryopogon) jubata* (L.) var. *implexa* (Hoffm.), doch hat der Autor *Alectoria cana* (Ach.) vor sich gehabt.

Darstellung: Man kocht die zerschnittene Flechte mit Äther aus und destilliert bis auf eine geringe Menge ab. Es wird dadurch ein Gemisch von Alectorsäure und Bryopogonsäure abgeschieden. Behandelt man dieses mit einer zur Lösung ungenügenden Menge kochenden Eisessigs, so bleibt die Hauptmenge der Alectorsäure ungelöst, während Bryopogonsäure nebst Resten von Alectorsäure in Lösung geht, um sich beim Erkalten, besonders durch Zusatz von etwas heißem Wasser auszuscheiden. Durch wiederholtes Umlösen dieser Abscheidung in heißem Eisessig, wobei zu beachten ist, daß bei den ersten zwei Malen sich nicht alles löst, wird die Bryopogonsäure frei von Alectorsäure erhalten.

Eigenschaften: Konzentrisch gruppierte Nädelchen, welche nicht bitter schmecken, sich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Äther bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, etwas leichter beim Kochen lösen. Eisessig löst in heißem Zustande leicht, wenig in kaltem.

Die alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid braunrote Färbung.

Die Säure enthält kein Kristallwasser. Bei 240° sintert sie, um bei 260° zu einer schwarzen kohleartigen Masse zu werden.

Hesse fand als Formel $C_{28} H_{22} O_{14}$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	57,71	57,92	57,70
H	3,82	4,03	4,01

Vielleicht ist aber die Formel $C_{20} H_{16} O_{10}$ zutreffender.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	57,69	57,92	57,70
H	3,84	4,03	4,01

Leider fehlt noch eine Molekulargewichtsbestimmung.

Nach meinen Beobachtungen wird durch Erhitzen der alkoholischen, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung auf dem Wasserbade bis zum allmählichen Eindunsten kein blauer, sondern ein rotbrauner Körper gebildet.

Beim längeren Kauen macht sich ein schwaches Kratzen im Schlunde bemerkbar, bitterer Geschmack fehlt.

In Kali- und Natronlauge löst sie sich mit gelber Farbe, ebenso in einfach- und doppeltkohlensauren Alkalien, doch

schlägt die Farbe, namentlich der kaustischen Alkalien, bald in Dunkelrot um. Ammoniak löst mit gelber Farbe, in dieser Lösung erzeugt Chlorbaryumlösung keinen Niederschlag.

Spaltungsprodukte.

Bei Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure wird die Säure zersetzt, es bildet sich dabei indessen kein Jodalkyl, auch kein Orcin oder ein diesem ähnlicher Körper.

Wird die Bryopogonsäure mit mäßig verdünnter Kalilauge übergossen, so entsteht eine rote Lösung nebst roter flockiger Abscheidung, die sich auf Wasserzusatz löst. Beim Übersättigen der roten Lösung mit Salzsäure fällt Isobryopogonsäure in Form amorpher rotbrauner Flocken aus. Gewaschen und im Exsikkator getrocknet, erscheint sie als schwarzbraune bröckliche Masse, beim Zerreiben mehr braunrot. Beim Verbrennen hinterließ sie 1,5 % kohlensäurefreie alkalisch reagierende Asche, welche bei der Analyse in Abzug kam.

Die Analyse ergab die Formel $C_{28}H_{22}O_{14}$ nach Hesse:

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,71	57,85
H	3,82	4,01

Bryopogonsäure und Isobryopogonsäure wären demnach isomer. Die Isobryopogonsäure schmolz bei sehr hoher Temperatur, die sich aber nicht näher bestimmen ließ. In Alkalien löste sie sich wie in Ammoniak mit braunroter Farbe. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbaryum keine Fällung. In Alhohol, Aceton und Chloroform löst sich die Isobryopogonsäure sehr schwer und mit gelbbrauner Farbe. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid dunkelbraunrote Färbung. Heißer Eisessig löst leichter und mit braunroter Farbe, beim Erkalten der Lösung fällt die Säure zum Teil wieder aus als rotes kristallinisches Pulver. Salze der Isobryopogonsäure darzustellen gelang nicht.

Wird die Bryopogonsäure in kalter konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die gelbrote Lösung in viel Wasser eingetragen, so scheiden sich rote Flocken ab, die nach Hesse viel Ähnlichkeit mit Isobryopogonsäure haben sollen. Worin diese Ähnlichkeit liegt, wird nicht angegeben.

Nach Zopf wird Bryopogonsäure auch schon beim Erhitzen mit Wasser zersetzt, wobei sich ein gelber bis rostroter, im Wasser gelöst bleibender Körper bildet. Seide und Wolle werden durch diese Lösung echt gefärbt (heller oder dunkler rostrot).

Usnarsäure (Hesse 1898).

Lit.: O. Hesse IX, 241; XIII, 432. 436. 437. Zopf XVI, 61. 67. 69; XX, 56; XXI, 297. F. Schulte I, 20—22.

Vorkommen: Von Hesse IX, 241 aus einem Gemisch von *Usnea barbata f. dasypoga* (Ach.) und *f. hirta* (L.) isoliert, später von demselben XIII, 431 aus einem Gemisch von *U. plicata* (L.) und verschiedenen Varietäten der *U. barbata*. Ferner in:

Usnea dasypoga (Ach.) Hesse XIII, 436; Zopf XVI, 67; Schulte I, 22.
„ *florida* (Hoffm.) Hesse XIII, 437.
„ *cornuta* Körber Zopf XVI, 61.
„ *Schraderi* Dalla Torre et Sarnthein Zopf XX, 56.
„ *microcarpa* Arn. Zopf XXI, 297; Schulte I, 20.
„ *plicata* (L.) Hesse XIII, 432; Schulte I.
„ *scabrata* Nyl. Schulte I, 21.
Parmelia sinuosa Sm. Zopf XVI, 69.

Gewinnung: Aus *U. dasypoga* erhält man nach Zopf XVI, 66 die Säure, wenn die fein zerschnittenen Thalli wiederholt mit größeren Mengen Äther ausgekocht werden. Aus dem Destillationsrückstande schafft man durch kaltes Benzol die vorhandene Usninsäure weg und durch Behandlung des hierbei Zurückbleibenden mit warmem absoluten Alkohol die Barbatinsäure. Was zurückbleibt ist Usnarsäure, deren schließliche Reinigung durch Umkristallisieren aus kochendem absoluten Alkohol bewirkt wird.

Eigenschaften: Aus heißem absoluten Alkohol wie aus Eisessig kristallisiert sie in farblosen, aus winzigsten Nädelchen resp. dolchartigen Blättchen zusammengesetzten, sphärokristallartigen Aggregaten, die in Masse als Pulver erscheinen. Von etwa 230° an färbt sie sich rot, dann braun, um schließlich bei etwa 265° zu einer porösen schwarzen Schlacke zu werden.

Die Usnarsäure zeigt beim Kauen stark bitteren Geschmack. In Äther ist sie, auch beim Kochen, sehr schwer,

in heißem Benzol fast gar nicht, in kochendem absoluten Alkohol wie in kochendem Eisessig schwer löslich, beim Erkalten zum größten Teile ausfallend. Daß die Säure aus der Flechte durch große Mengen Äther noch relativ leicht herausgenommen wird, hängt mit der sehr feinen Verteilung an den Flechtenhyphen zusammen. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren purpurn bis rotbraun.

Alle Alkalien, auch die einfach-kohlensauren, in sehr verdünnter wässriger Lösung angewandt, lösen leicht und mit gelber, aber beim Stehen, schneller beim Kochen, in Braun übergehender Farbe. Wird die Usnarsäure dagegen mit starker Kali- oder Natronlauge oder mit Barytwasser zusammengebracht, so entstehen ziegelrote bis rotbraune Verbindungen, während man mit Baryumsuperoxydlösung eine sepiafarbene erhält (Zopf XVI, 61).

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tief weinrot gefärbt, bei Zusatz von viel Wasser fallen reichlich Flocken aus, die auf dem Filter zinnober- bis ziegelrot gefärbt erscheinen (Zopf XVI, 61).

Die Elementaranalyse von Hesse IX, 241 ergab folgendes:

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_{15}$:		Gefunden:
C	57,87	57,51
H	3,53	3,70

Salze.

Das Natriumsalz erhält man nach Zopf XX, 56, wenn man die Säure unter Deckglas mit wässrigem Natriumbikarbonat zusammenbringt, in farblosen, mikroskopisch feinen Nädelchen, die sich zu sphärokristallartigen Drusen zusammenfügen. Das Salz kann demnach mit zur Erkennung der Säure dienen.

Spaltungsprodukte.

1. Mit Jodwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Zeisel behandelt, zersetzt sich die Usnarsäure nach Hesse XIII, 432 vollständig, ohne daß Jodalkyl entsteht.

2. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird die Usnarsäure nach Hesse XIII, 433 gespalten in Kohlensäure und einen braunen amorphen Körper.

3. Durch Kochen mit der sechsfachen Menge Barythydrat und der erforderlichen Menge Wasser erfährt nach Hesse XIII, 433 die Säure die nämliche Spaltung.

4. Wird Usnarsäure mit konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht, so entsteht nach Hesse IX, 241 eine erst gelbe dann chromrote, schließlich dunkelbraune Lösung, aus welcher durch viel Wasser braunrote amorphe Flocken abgeschieden werden.

5. Wird Usnarsäure eine halbe Stunde am Rückflußkühler mit Essigsäureanhydrid gekocht, so tritt nach Hesse XIII, 433 eine Spaltung in zwei Körper ein. Der eine scheidet sich beim Erkalten der Reaktionflüssigkeit ab, während der andere in der Mutterlauge bleibt. Nachdem man jenen Körper abfiltriert hat, kristallisiert man ihn aus kleiner Menge heißen Eisessigs um und erhält ihn so in kleinen Polstern weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 209°. Er löst sich wenig in absolutem Alkohol. Die Lösung reagiert sauer und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Der zweite Körper wird aus der Mutterlauge durch Eintragen in kaltes Wasser als weißliches Pulver erhalten, das bei 128° schmilzt und sich leicht in Alkohol löst. Die alkoholische Lösung rötet Lakmus und wird durch Eisenchloridspuren ebenfalls nicht gefärbt. Der bei 209° schmelzende Körper scheint mir größte Ähnlichkeit zu haben mit Barbatin (S. 61) sowohl im Schmelzpunkt, als bezüglich der Löslichkeit in Alkohol, wie auch im Verhalten der alkoholischen Lösung zu Eisenchlorid.

6. Beim Zusammenbringen von Usnarsäure mit starker Kali- oder Natronlauge entsteht nach Zopf XVI. 63; XXI. 297 eine rostbraune, unter dem Mikroskop ziegel- bis blutrot aussehende amorphe, in feinen Körnchen auftretende Verbindung.

Zeorsäure (Zopf 1897).

Lit.: Zopf VII, 266—268; XVIII, 345.

Vorkommen: In *Lecanora sordida* (Pers.) = *Zeora sordida* Körb. von Porphyr.

Darstellung: Man kocht nach Zopf die Flechte mit Chloroform aus und destilliert das Lösungsmittel bis auf ein geringes Volum ab. Die hierbei und bei längerem Stehen

ausfallende Masse feinster Nädelchen ist fast reine Zeorsäure. Die nächste Reinigung wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bewerkstelligt. Hierauf löst man sie in kaltem kohlensauren Natron, fällt sogleich mit Salzsäure und kristallisiert den zuvor ausgewaschenen Niederschlag nochmals aus kochendem absoluten Alkohol um. Geschieht dies langsam, so erhält man an den Wänden des Gefäßes charakteristische fächer- oder rosettenförmige Gruppen von Kriställchen, die unter dem Mikroskop als kurze, stark glasglänzende, am Ende abgeschrägte Prismen erscheinen. Aus kochendem Eisessig durch Verdunsten auf dem Uhrglas schnell erhaltene Kristallgruppen stellen unter dem Mikroskop lockere Rosetten feiner langer Nädelchen dar. Die wie oben gereinigte Substanz schmolz nach vorausgehender Bräunung bei etwa 235—236° zu einer braunen Flüssigkeit, wobei Gasentwickelung stattfand.

Sie zeigt deutlich bitteren Geschmack. Mit Chlorkalklösung wird sie gelb.

In Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig sind die Kristalle schwer, beim Kochen leichter, in kochendem Benzol sehr schwer löslich. Mit Kali- oder Natronlauge erhält man gelbe oder gelbgrüne Lösungen, auch kohlensaures Natron löst schon in der Kälte ziemlich leicht und mit gelbgrünlicher Farbe. Kleine Mengen konzentrierter Schwefelsäure lösten mit gelber, dann ins Blutrote gehender Farbe, schließlich entsteht in der Lösung ein brauner feinkörniger Niederschlag. Die alkoholische Lösung nimmt mit sehr geringen Mengen von Eisenchlorid versetzt weinrote bis rotbraune oder violettbraune Farbe an. Aus der Lösung in kohlensaurem Natron wird die Substanz durch Salzsäure sowie durch Essigsäure gefällt, nicht aber durch Kohlensäure. Auch färbt sich die alkoholische Lösung mit Lakmus rot. Man hat es demnach mit einer echten Säure zu tun.

Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge entsteht kein Orcin. Die Lösung in verdünntem kohlensauren Natron wird beim Stehen an der Luft in 24 Stunden rotbraun.

Elementaranalyse: Die bei 120—125° getrocknete Säure lieferte nach Zopf XVIII, 345 bei der Verbrennung folgende Werte:

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_{10}$:		Gefunden: I	II	Mittel
C	60,26	60,20	59,87	60,03
H	4,78	4,59	4,89	4,74

Aus allen vorstehenden Angaben geht mit Sicherheit hervor, daß die Zeorsäure von der Psoromsäure total verschieden ist. Die gegenteilige, übrigens nicht weiter begründete Behauptung von Hesse XI, 489 erweist sich demnach als hinfällig.

Zur weiteren Charakteristik der Säure kann eine farblose kristallisierende Verbindung dienen, die ich erhielt, indem ich 0,3 g der Substanz mit etwa 7 ccm Essigsäureanhydrid $^3/_4$ Stunden lang am Rückflußkühler kochte. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus schwachem Alkohol von einem gleichzeitig entstandenen farblosen Harz gereinigt, schmolz sie bei etwa 166—169°. Beim Erkalten der heißgesättigten alkoholischen Lösung lassen sich ziemlich schnell sehr schön ausgebildete, wenn auch mikroskopisch kleine Täfelchen gewinnen, deren Enden senkrecht zur Längsachse abgestutzt sind, während die Seitenkanten der tafelig ausgebildeten Flächen schwach gekrümmt erscheinen.

Die Kristalle sind in kaltem Alkohol und Äther wenig reichlich, in erwärmtem reichlich löslich, während Chloroform schon bei gewöhnlicher Temperatur gut löst.

Sitz: Wird, wie die charakteristische Rotfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt, im Mark der Flechte zur Abscheidung gebracht, sowie im subhymenialen Gewebe, hier aber weniger reichlich als dort.

Menge: Die *L. sordida* von Porphyr bei Halle a. S. enthielt $1^1/_2$—2% Zeorsäure.

Pilosellsäure (Zopf 1904).

Lit.: Zopf XX, 65.

Vorkommen: In *Parmelia pilosella* Hue, deren bitteren Geschmack sie bedingt.

Darstellung: Man zieht die Flechte wiederholt mit Äther aus und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Kristallrückstand wird mit Benzol ausgekocht, wobei Atranorsäure

und ein anderer Körper nebst grünlichen Schmieren entfernt werden, während Pilosellsäure zurückbleibt. Ihre Reinigung geschieht durch Umkristallisieren aus kochendem absoluten Alkohol. Beim Erkalten der eingeengten Lösung fällt die Säure in winzigen Sphärokriställchen aus, die in Masse ein weißliches Pulver darstellen und stark bitter schmecken.

Von 225° ab verfärbt sich die Substanz ins Rötliche, bis schließlich Dunkelbraune und schmilzt bei etwa 245° unter Gasentwickelung zur schwarzbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer glasartigen, schwarzbraunen Schlacke erstarrt.

In kaltem Äther und kaltem Alkohol sehr schwer, in heißem Äther schwer, in heißem Alkohol besser löslich. Benzol löst selbst in der Wärme sehr schwer. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid weder rot noch blau, aber violett.

Kalilauge löst mit zitronengelber Farbe, ebenso Ammoniak; doch werden die Lösungen bald dunkler gelb.

Wässrige Sodalösung färbt weder noch löst sie eigentlich, es bildet sich vielmehr aus jedem Sphärokristall ein kleiner farbloser Gallertballen. Dasselbe geschieht bei Verwendung von verdünntem Natriumbikarbonat.

Mit Barytwasser unter dem Deckglas zusammengebracht, färben sich die Sphärokriställchen intensiv zitronengelb, werden aber in der Folge farblos.

Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit einer wässrigen Chlorcalciumlösung, so entsteht eine farblose Fällung, welche aus mikroskopisch-kleinen Gallertballen besteht.

Die Lösung in verdünnter Kalilauge geht beim Erhitzen und nach Zusatz eines Tropfens Chloroform mehr ins Rote bis Rotbräunliche über, fluoresziert aber nicht grün.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotbrauner oder roter Farbe. Auf starken Wasserzusatz fallen aus der Lösung allmählich rostfarbene Flocken aus, die in Alkohol löslich sind.

Beim Erwärmen mit absolutem Alkohol und etwas Salzsäure wird kein blauer Körper gebildet.

In Sodalösung gelöst, vermag die Substanz Permanganatlösung sofort schon in der Kälte zu reduzieren.

Cetratasäure (Hesse 1903).

Lit.: O. Hesse XVI, 43.

Vorkommen: In *Parmelia cetrata* Ach. von javanischen Chinarinden.

Darstellung: Man zieht die Flechte mit Äther aus, entsäuert den Auszug mit wässrigem Kaliumbikarbonat und versetzt die Waschflüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure. Die hierbei ausfallende Cetratasäure wird durch Umkristallisieren aus verdünntem heißem Alkohol gereinigt.

Eigenschaften: Die Säure kristallisiert aus Alkohol in kleinen farblosen sechsseitigen Prismen mit schräg abgestutzten Enden. Sie schmilzt bei 178—180° unter Gasentwickelung. In Äther ist sie sehr schwer, in Alkohol leichter, in Benzol, Ligroin und Wasser nicht löslich. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird mit wenig Eisenchlorid purpurn.

Beim Kauen zeigt die Säure deutlich bitteren Geschmack.

Konzentrierte Kalilauge löst mit gelber, bald braun werdender Farbe. In Ammoniak quillt die Säure zu einer gelben Masse auf, die sich allmählich mit gelber Farbe löst. Chlorbaryum gibt in dieser Lösung keinen Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, bald dunkler, beim Erwärmen blutrot, dann braun werdender Farbe. Die kalt bereitete Lösung läßt, in viel Wasser eingetragen, rote amorphe Flocken fallen.

Die Cetratasäure enthält kein Kristallwasser.

Elementaranalyse: Die bei 100° getrocknete Säure lieferte bei der Verbrennung folgende Werte:

Berechnet für $C_{19}H_{24}O_{14}$		Gefunden:
C	58,36	58,21
H	4,06	4,08

Nach Hesse ist die Cetratasäure mit der Bryopogonsäure verwandt, von der sie sich durch ein Mehr von CH_2 unterscheiden soll.

Alectorsäure (Hesse 1900).

Lit.: Hesse XIII, 436. 438; XIV, 529; XVI, 17.

Vorkommen: Nach Hesse XIII, 437 angeblich in *Alectoria implexa* (Hoffm.) aufgefunden. Doch enthält diese Flechte nach Zopf keine Spur von Alectorsäure. Hesse hat offen-

bar *A. implexa* verwechselt mit *A. cana* (Ach.), die tatsächlich ein Alectorsäure-Erzeuger ist.

Im übrigen ist die Säure noch gefunden worden in: *Usnea dasypoga* (Ach.) Zopf XVIII, 330; Hesse XVI, 17.

Gewinnung: Nach meiner Erfahrung erhält man die Säure am leichtesten durch Auskochen der *A. cana* mit Aceton. Das im Auszuge enthaltene Wachs fällt aus, wenn man ihn bis auf etwa die Hälfte des Flechtenvolums abdestilliert und nun mehrere Tage im bedeckten Kolben stehen läßt. In dem braunen Filtrat sind Alectorsäure und Bryopogonsäure vorhanden. Beim Abdestillieren bis auf eine kleine Menge fällt Bryopogonsäure aus, die man abfiltriert und mit kaltem Aceton auswäscht. In dem Filtrat und der damit vereinigten Waschflüssigkeit ist neben etwas Bryopogonsäure und grünbraunen Verunreinigungen hauptsächlich Alectorsäure vorhanden. Die grünbraunen Verunreinigungen entfernt man durch Auskochen mit Benzol, die Bryopogonsäure wird bereits durch Auskochen mit kleinen Mengen Eisessigs in der Hauptsache weggeschafft, während die Alectorsäure als sehr schwer löslich zurückbleibt. Die letzte Reinigung bewirkt man durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Aceton.

Eigenschaften: Alectorsäure kristallisiert aus Aceton wie aus Eisessig in feinen farblosen Nädelchen und schmilzt bei etwa 186° unter Gasentwickelung.

Der bittere Geschmack soll nach Hesse kaum bemerkbar sein, tatsächlich aber ist er ein stark bitterer.

In heißem Aceton löst sich die Säure ziemlich gut, in kaltem schwer, in kochendem Äther und heißem Eisessig sehr schwer, in Chloroform, Benzol und Ligroïn gar nicht.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridspuren rot bis rotbraun. Kalilauge und Ammoniak lösen mit gelber, bald dunkler werdender Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst ebenfalls mit gelber Farbe. Auf starken Wasserzusatz fällt aus dieser Lösung die Säure auf Wasserzusatz nach Hesse in weißen Flocken unverändert aus.

Hesse gibt für die bei 120° getrocknete Alectorsäure die Formel $C_{28}H_{24}O_{15}$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	56,00	56,09	56,21
H	4,00	4,08	3,97

Ihrer Zusammensetzung nach scheint die *Alectorsäure* der *Kullensissäure* nahe verwandt zu sein, denn im Mittel enthält:

	Alectorsäure	Kullensissäure
C	56,15	56,11
H	4,02	3,88

Nach Hesse XIII, 452 ist die Alectorsäure mit Bryopogonsäure nahe verwandt und nur durch 1 H_2O verschieden.

Salze.

Mit Kalilauge gibt nach Hesse XIII, 439 Alectorsäure, wenn die Lauge nicht im Überschuß verwandt wird, ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in wässrigem Kaliumkarbonat und Kaliumbikarbonat unlösliches, an der Luft sich bräunendes Salz.

Das Barytsalz, welches durch Behandlung der zerriebenen Säure mit Barytwasser entsteht, ist flockig und färbt sich im feuchten Zustande an der Luft fleischfarben. Es hat nach Hesse die Formel $C_{28}H_{22}O_{15}Ba$; die Alectorsäure wäre also zweibasisch.

Spaltungsprodukte.

Mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 gekocht, entwickelt nach Hesse XIII, 438 Alectorsäure kein Jodalkyl. Beim halbstündigen Kochen der aus *Usnea dasypoga* stammenden Alectorsäure mit der vierfachen Menge von Barythydrat und der nötigen Menge Wasser entsteht nach Hesse XVI, 17 Alectorinsäure und Kohlensäure, die sich mit dem Baryt verbindet. Aus der abfiltrierten Lösung scheidet sich die Alectorinsäure auf Zusatz von Salzsäure ab und geht leicht in Äther hinein, aus dem sie sich beim Abdestillieren in Nädelchen abscheidet. Durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig gereinigt, stellt sie farblose Nädelchen dar, die bei 100° Kristallwasser verlieren und nun bei 220° schmelzen unter Gasentwickelung.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz gab nach Hesse folgende Werte:

	Berechnet für $C_{27}H_{24}O_{13}$:	Gefunden:
C	58,25	58,52
H	4,35	4,45

Indem die alkoholische Lösung in der Wärme mit Kalilauge neutralisiert wurde, ergab sich nach Hesse M = 562,

berechnet 556. In heißem Äther, Alkohol oder Eisessig löst sich Alectorinsäure bedeutend leichter als Alectorsäure, die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid rotbraune Färbung. In Kalilauge, Ammoniak und Sodalösung löst sich Alectorinsäure mit gelber, bald dunkler werdender Farbe. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag.

Bei der Einwirkung von Barythydrat auf Alectorsäure soll das eine Mal Alectorinsäure, das andere Mal Isobryopogonsäure und Wasser entstehen, was jedenfalls noch der Bestätigung bedarf.

Verhalten zu Essigsäureanhydrid: Bei halbstündigem Kochen der Alectorsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht nach Hesse XIII, 431 ein farbloses Harz, das aus der Lösung durch Wasser fällbar ist und in heißem Wasser schmilzt.

Pseudopsoromsäure (Zopf).

Syn.: Psoromsäure Zopf II, 59. 60. 61.

Vorkommen: In *Stereocaulon coralloïdes* Fr., *denudatum* Flörke var. *genuinum* Th. Fr. u. var. *pulvinatum* Schaer., *vesuvianum* Pers., *incrustatum* Flörke.

Darstellung: Man behandelt *St. coralloides* wiederholt mit heißem Benzol, um Atranorsäure, Lobarsäure, Harz und Chlorophyll wegzuschaffen, und kocht dann die Flechte mit Aceton aus. Aus der durch Abdestillieren stark eingeengten Lösung fällt die Säure in farblosen Nädelchen aus. Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Aceton.

Eigenschaften: Schmilzt bei etwa 265° unter Gasentwickelung zur braunen Flüssigkeit. Bitterer Geschmack fehlt (Psoromsäure schmeckt bitter). In kochendem Benzol sehr schwer, in kaltem Alkohol und kaltem Aceton schwer, in kochendem weniger schwer löslich. Am besten löst immer noch Aceton. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren violett (schon hierdurch von Psoromsäure verschieden).

In Kalilauge ist die Säure mit intensiv gelber, dann rotbraun werdender Farbe löslich. Nach Zusammenbringen der

Kriställchen unter Deckglas mit sehr kleiner Menge von kräftiger Natron- oder Kalilauge entsteht ein rotbraunes Salz, welches in mikroskopisch feinen, zu sphärokristallartigen Aggregaten angeordneten Nädelchen auftritt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe, beim Eintragen der Lösung in Wasser fallen ziegelrote Flocken aus. Erhitzen der Säure mit schwefelsäurehaltigem Alkohol gibt zur Bildung einer rotbraunen Substanz Veranlassung.

Elementaranalyse: Die bei 100—110° getrocknete, bei etwa 260—262° schmelzende Säure lieferte bei der Verbrennung folgende Werte:

I. 0,2005 g lieferten 0,4360 CO_2, entspr. 0,11891 C und 0,0710 H_2O, entspr. 0,007888 H.

II. 0,1933 g lieferten 0,4185 CO_2, entspr. 0,114136 C und 0,0647 H_2O, entspr. 0,071888 H.

	Berechnet für $C_{30}H_{24}O_{14}$	Gefunden: I	II	Mittel
C	59,21	59,30	59,04	59,17
H	3,94	3,93	3,72	3,82

Eine Molekulargewichtsbestimmung war leider weder auf dem Wege der Titration möglich, weil die kalischen Lösungen sich leicht zersetzen, noch auf dem Wege der Beckmannschen Methoden, weil die Säure selbst in dem relativ besten Lösungsmittel, dem Aceton, immer noch schwer löslich ist. Durch ihre proz. Zusammensetzung erweist sich die Pseudopsoromsäure also ebenfalls verschieden von der Psoromsäure.

Verhalten zu Essigsäureanhydrid: Werden 0,2 g der Säure $^3/_4$ Stunden mit 7 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht, so gibt die Lösung beim Erkalten und längerem Stehen im offenen Gefäß farblose Kristalle, die sich durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig leicht reinigen lassen. Die Substanz schmeckt nicht bitter. Bei etwa 234° schmilzt sie zur rotbraunen, beim Erkalten glasartig spröde werdenden Masse. In kochendem absoluten Alkohol ist sie ziemlich schwer, in kaltem Benzol sehr schwer, in kochendem schwer löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Kalilauge löst mit rotgelb werdender Farbe, Ammoniak schwer mit gelber Farbe, konzentrierte Schwefelsäure mit roter Farbe, auf Wasserzusatz fallen rostrote Flocken aus.

V. Atranorin-Gruppe.

Farblose, durch Chlorkalk weder rot noch grün werdende Verbindungen, welche bei der Spaltung durch Chlorkalk sich rötende Produkte liefern. Durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure wird im Gegensatz zu den Vertretern der Psoromsäure-Gruppe keine Spaltung in dem Sinne bewirkt, daß durch Wasser fällbare rote Produkte entstehen. Hierher gehören zunächst die barbatinsäureähnlichen Verbindungen, welche bei der Spaltung Betaorcin liefern. Von den übrigen Verbindungen, welche ich provisorisch als Thamnolsäure-Gruppe zusammenfasse, weiß man noch nicht sicher, ob sie Betaorcin, Orcin oder diesen nächstverwandte Derivate geben.

1. **Barbatinsäure-Gruppe.**

Atranorin	$C_{19}H_{18}O_8$	195—197°
*Atrarsäure	$C_{10}H_{12}O_4$	140—141°
*Atranorinsäure	$C_7H_8O_3$	102—103°
*Haematommsäure	$C_{11}H_{12}O_5$	112—114°
*Haematomminsäure	$C_{10}H_{10}O_5$	146—147°
*Atrinsäure	$C_{18}H_{18}O_9$	157°
Atranorin-Zeorin	$C_{19}H_{18}O_8 . C_{52}H_{88}O_4$	
Atrinsäure	$C_{18}H_{18}O_9$	157°
Barbatinsäure	$C_{19}H_{20}O_7$	186—187°
*Rhizoninsäure	$C_{10}H_{12}O_4$	186°
*Barbatinsäure-Äthylester	$C_{21}H_{24}O_7$	132°
Coccellsäure	$C_{20}H_{22}O_7$	184—185°
*Rhizoninsäure	$C_{10}H_{12}O_4$	186°
*Coccellinsäure	$C_{10}H_{12}O_4$	176—177°
Dirhizoninsäure	$C_{20}H_{22}O_7$	189°
*Rhizoninsäure		186°
*Atrarsäure (= Betorcinolcarbonsäuremethylester)		140—141°
Divaricatsäure (bitter)	$C_{21}H_{24}O_7$	135—136°
*Divaricatinsäure (bitter)		145—146°

Atranorin (Paternò 1877).

Lit.: Paternò und Oglialoro I; Paternò II und IV; Coppola I und II; Zopf II, 41—49; Hesse VI, 358—360; VII, 1983—1986; IX, 280—294.

Synonyme: *Atranorsäure* Paternò 1877. *Parmelin* Hesse IV, 173, *Usnarin* Hesse IX, 243; XVIII, 124. Hier von Hesse selbst mit Atranorin identifiziert.

Vorkommen: Das Atranorin stellt eine der verbreitetsten Flechtensäuren dar. Durch die Untersuchungen namentlich Zopfs und Hesses ist sie bereits in einer großen Zahl von Flechten sicher nachgewiesen, nachdem Paternò und Oglialoro sie aus *Lecanora atra* (Huds.) sowie aus *Cladonia rangiformis* (Schaerer) und *Stereocaulon vesuvianum* (Persoon) isoliert hatten. Für eine Reihe von Arten gibt auch Hesse Atranorin-Gehalt an, doch sind seine Bestimmungen z. T. unzuverlässig und können daher in folgender Übersicht nur teilweise Berücksichtigung finden.

Lecanoreen i. w. Sinne.

Lecanora sordida (Pers.) Zopf VII, 267.
„ *glaucoma* (Hoffm.) Zopf XVIII, 342; Hesse X, 488.
„ *Swartzii* (Ach.) Hesse X, 488.
„ *atra* (Huds.) Zopf VII, 258.
„ *cenisea* (Ach.) „ VII, 264.
„ *grumosa* (Pers.) Zopf VII, 261.
„ *thiodes* Sprengel „ VII, 255.
„ *campestris* (Schaer.) Zopf VII, 271.
„ *allophana* (Ach.) „ VII, 285.
Blastenia arenaria var. *teicholytum* (Ach.) Hesse X, 487.
Haematomma coccineum (Dicks.) Zopf II, 49.
„ „ var. *abortivum* Hepp Hesse XV, 559.
„ *leiphaemum* (Ach.) Zopf XV, 46; XVIII, 349.
Diploschistes cretaceus (Mass.) Zopf VII, 282.
Squamaria saxicola (Poll.) Zopf II, 53.
„ *melanaspis* (Ach.) Zopf II, 53.
Xanthoria parietina (L.) Hesse X, 437.
Parmelia perforata (Ach.) Nyl. Hesse VIII, 277.
„ *excrescens* (Arnold) „ VIII, 280.
„ *perlata* (Ach.) „ VII, 280; VIII, 280.
„ *olivetorum* Nyl. „ VIII, 276.
„ *coralloïdea* (Mey und Flot.) Hesse XII, 456.
„ *tiliacea* (Ach.) „ X, 472.
„ *Nilgherrensis* (Nyl.) Zopf VIII, 281.
„ *saxatilis* (L.) „ VII, 277.

Parmelia omphalodes (L.) Zopf X, 313; Hesse XVI, 43.
„ *acetabulum* (Neck.) „ IX, 347.
„ *Kamtschadalis* „ VIII, 305.
fälschlich als *Evernіopsis Trulla* (Ach.) bezeichnet.
„ *hyperopta* (Ach.) Zopf II, 71.
„ *aleurites* (Ach.) „ VII, 283.
Hypogymnia physodes (L.) „ VII, 288.
„ *pertusa* (Schrk.) Zopf II, 70.
„ *encausta* (Sommflt.) Zopf II, 69.
„ *farinacea* (Bitter) „ XXV, 42.
Physcia caesia (Hoffm.) Zopf II, 64; VII, 244; XIII, 343.
„ *tenella* (Ach.) „ II, 67.
„ *aipolia* (Ach.) „ II, 68.
„ *endococcina* (Körb.) Zopf II, 66.
„ *pityrea* (Ach.) „ II, 65.
Anaptychia speciosa (L.) „ II, 68; VIII, 274.
Pseudevernia furfuracea (L.) „ XVII, 101.
„ *isidiophora* (Zopf) Zopf XVII, 106.
„ *ceratea* (Ach.) „ XVII, 108.
„ *soralifera* (Bitter) „ XVII, 109.
„ *olivetorina* „ XVII, 112.
Alectoria spec. (angeblich *A. implexa* (Hoffm.) Hesse XVIII, 132.
Evernia illyrica Zahlbr. Zopf XIX, 54.
„ *prunastri* (L.) „ VIII, 300.
Cetraria glauca (L.) „ X, 311.
„ *fahlunensis* (Ach.) IX, 352.
Chlorea vulpina (L.) Hesse VII, 1986.
Cetraria chlorophylla (Humb.) Zopf XV, 49.
„ *complicata* (Laurer) „ XV, 52.

Lecideen i. w. Sinne.

Diploïcia canescens (Dicks.) Zopf XIX, 54.
Mycoblastus sanguinarius (L.) „ X, 305.
Sphyridium placophyllum (Wahlbg.) Zopf IX, 346.
Cladonia rangiformis (Hoffm.) Paternò II und IV.
„ *rangiferina* (L.) Zopf IX, 323.
Stereocaulon alpinum (Laurer) Zopf II, 56; VII, 228; XIX, 76.
„ *coralloïdes* (Fries) „ II, 59.
„ *incrustatum* (Flörke) „ II, 60.
„ *vesuvianum* (Pers.) „ II, 60.

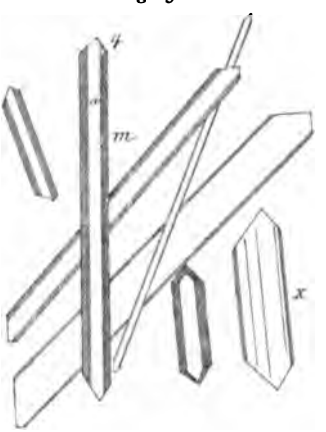
Stereocaulon denudatum (Flörke) var. *genuinum* Th. Fr. und var. *pulvinatum* (Schaer.) Zopf II, 61 u. VII, 233.
„ *tomentosum* (Fries) „ II, 61.
„ *pileatum* (Ach.) „ II, 62; X, 301.
„ *condensatum* (Hoffm.) „ II, 63.
„ *paschale* (L.) „ II, 63.
„ *virgatum* (Ach.) f. *primaria* Wainio Zopf II, 63.
„ *ramulosum* (Ach.) Zopf II, 63.
„ *salazinum* (Bory) Hesse XIII, 445.

Graphideen.

Lepraria latebrarum (Ach.) Zopf XIII, 380.
Pachnolepia decussata (Fr.) „ XIV, 121.

Darstellung: Man extrahiert die Flechten wiederholt mit Äther, destilliert die Hauptmenge des Lösungsmittels ab und läßt auskristallisieren. Die Kristallmasse wird durch Absaugen von den schmierigen Mutterlaugeresten befreit, mit kaltem Äther gewaschen und in heißem Chloroform gelöst. Aus der filtrierten und eingeengten Lösung läßt sich das Atranorin durch das doppelte bis dreifache Volum gewöhnlichen Alkohols ausfällen. Das Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol wird zwei bis dreimal wiederholt.

Fig. 32.



Prismen von Atranorin, durch schnelles Kristallisieren aus Äther erhalten, 40 fach. Nach Zopf.

Eigenschaften: Das Atranorin kristallisiert, wie O. Lüdecke (bei Zopf II, 42) und Kappen I, 152 zeigten, nach dem rhombischen System. Bei schnellem Auskristallisieren aus Äther erhält man nach Zopf II, 41 die charakteristischen langen Prismenformen von Fig. 32.

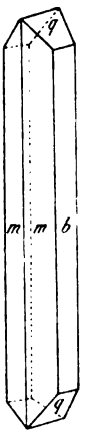
Bei langsamem Auskristallisieren aus Chloroform und Äther entstehen kürzere und dickere Prismen (Fig. 33 u. 34).

Der Schmelzpunkt liegt nach Paternò und Oglialoro bei 190°, nach einer späteren Angabe Paternòs zwischen 190 und 194°, nach Zopf bei 195—197°, nach Hesse IX, 244.

249. 468. 499 bei 187—188° resp. 191°. Beim Schmelzen findet Zersetzung statt.

Das Atranorin ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem absoluten Alkohol und in Petroläther, schwer in kaltem Äther, Benzol, Xylol, Chloroform und Eisessig, etwas leichter in kochendem Äther und kochendem Alkohol absolutus, ziemlich reichlich in kochendem Benzol, am reichlichsten in kochendem Chloroform und Xylol.

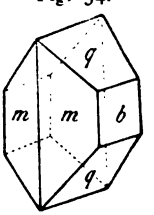
Fig. 33.



Durch langsames Kristallisieren aus Äther erhaltener Atranorin-Kristall.

In ätzenden Alkalien löst sich der Körper mit intensiv gelber Farbe, die beim Stehen allmählich dunkler wird: aus der nach acht Tagen tief rotbraun gewordenen Lösung wird durch Säuren eine rotbraune amorphe Substanz gefällt. Barytwasser löst wenig und färbt die Kristallmasse intensiv gelb; doppeltkohlensaures Kalium löst gar nicht, einfach-kohlensaures nimmt die Atranorsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig, reichlicher beim Erwärmen auf, jedoch ohne seine alkalische Reaktion zu verlieren. Aus der gelben Lösung wird die Säure schon durch Kohlensäure abgeschieden. Demnach ist der Körper nicht als eine eigentliche Säure aufzufassen, wie schon Zopf II, 44 hervorhob. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid etwa purpurrot.

Fig. 34.



Atranorinkristall, durch langsames Kristallisieren aus Chloroform und Äther erhalten. Nach Kappen.

Zusammensetzung: Auf Grund seiner Analysen stellte Paternò II und IV die Formel $C_{19}H_{18}O_8$ auf, deren Richtigkeit Zopf II, 44, Hesse VI, 359 und IX, 282 bestätigten.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_8$	Gefunden: Paterno I	Paterno II	Paterno III	Zopf I	Zopf II	Zopf III	Hesse[1]	
C	60,96	60,60	61,19	60,92	60,45	60,66	60,39	60,80	61,21
H	4,83	4,92	5,19	5,17	4,65	4,72	4,65	4,77	4,91
OCH_3	8,28	—	—	—	—	—	—	8,54	—

[1]) Die von Hesse IV, 174 mitgeteilten Analysenwerte bezogen sich offenbar auf ein sehr unreines Präparat, denn sie ergaben viel zu wenig Kohlenstoff: 60,11 %. Hesse hat diese Werte und die daraus berechnete Formel $C_{16}H_{16}O_7$ später mit Stillschweigen übergangen.

Salze.

Wird gepulvertes Atranorin mit Barytwasser zusammengebracht, so erhält man ein intensiv zitronengelbes Barytsalz. Unter dem Deckglas tritt es in Form von Sphärokristallartigen Drusen auf, die unter dem Mikroskop bei flüchtiger Betrachtung aus feinen kurzen Nädelchen zu bestehen scheinen, bei sehr starker Vergrößerung sich aber als äußerst dünne, mehr oder minder breite Blättchen erweisen. Das Salz ist so charakteristisch, daß es mit zur Erkennung sehr kleiner Atranorinmengen, auch in den Geweben, verwandt werden kann.

Daß es sich nicht um das Barytsalz eines Zersetzungsproduktes handeln kann, läßt sich leicht nachweisen, indem man das Salz mit Salzsäure zersetzt und die freigemachte Substanz näher prüft. Sie erweist sich als unverändertes Atranorin.

Spaltungsvorgänge.

1. Spaltung durch Wasser: Wird Atranorin mit Wasser im geschlossenen Rohr etwa eine Stunde bei 150—155° erhitzt, so spaltet es sich, wie Paternò II fand und Zopf II, 48 sowie Hesse IX, 284 bestätigten, in

Atrarsäure
Atranorinsäure
Kohlensäure

Die Trennung des Kristallgemisches erfolgt durch kochendes Wasser, wobei Atrarsäure als schwer löslich zurückbleibt, Atranorinsäure in Lösung geht.

Die Atrarsäure kristallisiert aus Alkohol in dünnen schmalen, farblosen glimmerartig glänzenden Blättchen. Den Schmelzpunkt fanden Paternò und Zopf bei 140—141° liegend, Hesse gibt bald 143°, bald 138° an. In Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig leicht, in Wasser schwer löslich. Ätzalkalien und kohlensaure Alkalien lösen ohne Gelbfärbung, doppeltkohlensaure lösen nicht. Mit Chlorkalk wird die Substanz blutrot.

Hesse IX, 287 erhielt beim Verbrennen der aus heißer Essigsäure umkristallisierten im Exsikkator getrockneten Säure folgende Werte:

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$:		Gefunden:	
C	61,22	60,77	61,33
H	6,12	6,14	6,10
OCH_3	15,82	—	16,25

Wird die Atrarsäure (von Hesse VI, 359 und IX, 287 als Physcianin bezeichnet) mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel behandelt, so liefert sie nach Hesse Betaorcin und Kohlensäure. Es ist außerdem eine Methoxylgruppe vorhanden. Hesse faßt daher die Atrarsäure auf als Betorcinolcarbonsäure-Methylester. Sie soll übrigens nach Hesse mit seinem Ceratophyllin identisch sein. Seine Behauptung, daß sie als Physcianin in der *Physcia (Xanthoria) parietina* vorkomme, widerrief er später (Hesse IX, 284).

Die Atranorinsäure kristallisiert aus Wasser in feinen, farblosen Nadeln. Paternò fand den Schmelzpunkt bei 100—101°, Zopf bei 102—103°, Hesse bei 104—105° liegend. In kochendem Wasser ist der Körper reichlich, auch in Alkohol und Äther ziemlich gut löslich. Die Alkalien lösen mit gelber Farbe, die an der Luft ins Rotbraune übergeht. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Lakmus rot und gibt mit wenig Eisenchlorid blaugrüne Färbung.

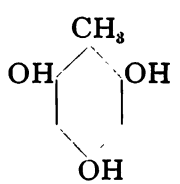
Die Atranorinsäure ist nach Hesse keine echte Säure, da sie beim Schütteln der ätherischen Lösung mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Kali nicht in dieses übergeht.

Hesse fand bei der Verbrennung folgende Werte:

Berechnet für $C_7H_8O_3$:		Gefunden:
C	60,00	59,82
H	5,71	5,71

Mit Essigsäureanhydrid 10 Stunden bei 85° erhitzt, gibt die Säure nach Hesse IX, 285 ein Monoacetylderivat, das ölig ist und dessen alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid violett wird, sowie eine bei 78° schmelzende kristallisierende Substanz.

Nach Hesse IX, 287 wäre die Atranorinsäure ein Methyldioxyphenol von der Struktur



Hesse IV, 190 taufte die Atranorinsäure Paternòs seinerzeit in Physciol um, weil er glaubte, diesen Körper in *Physcia parietina* gefunden zu haben; später widerrief er jedoch diesen Befund (IX, 284), und erklärte das Physciol als mit Atranorinsäure Paternòs identisch (VI, 359 und IX, 284).

2. Spaltung durch Eisessig: Beim einstündigen Erhitzen des Atranorins mit Eisessig (1:8) im geschlossenen Rohr treten nach Hesse IX, 284 genau dieselben Spaltungsprodukte auf, die Paternò bei der Spaltung jenes Körpers mit Wasser erhielt, also Atrarsäure, Atranorinsäure und Kohlensäure.

Sonderbar ist die von Hesse VI, 360 und IX, 288 gemachte Annahme, daß in beiderlei Fällen außer den genannten drei Substanzen noch Formaldehyd abgespalten werde, was er durch die Gleichung veranschaulicht:

$$\underset{\text{Atranorin}}{C_{19}H_{18}O_8} + H_2O = \underset{\text{Atranorinsäure}}{C_7H_8O_3} + \underset{\text{Atrarsäure}}{C_{10}H_{12}O_4} + \underset{\text{Formaldehyd}}{CH_2O} + CO_2$$

Es ist ihm aber nicht möglich gewesen, Formaldehyd nachzuweisen.

3. Spaltung durch Barytwasser: Wird Atranorin mit der zweifachen Menge von Barythydrat und der nötigen Menge Wasser $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, so wird nach Hesse IX, 289 Methylalkohol, Atranorinsäure, Betaorcin, Kohlensäure und etwas Harz (das polymerisierter Formaldehyd sein soll) gebildet.

4. Spaltung durch Essigsäure: Nach Hesse IX, 293 erfährt das Atranorin, wenn seine Lösung in Eisessig, mit Wasser vermischt, in flachen Gefäßen bei etwa 80° auf ein geringes Volum eingedunstet wird, eine „Entmethylierung" unter gleichzeitiger Lösung der Lactonbindung, und es kristallisiert neben unverändertem Atranorin eine Säure aus, die Hesse (in bedauerlicher Ignorierung des Paternòschen Namens Atranorinsäure) als Atranorinsäure bezeichnet hat. Ich werde ihn Atrinsäure nennen. Allerdings gibt Hesse an, daß er die Säure nur „bisweilen" erhalten hat.

Sie läßt sich vom unveränderten Atranorin durch mäßige Erwärmung wegschaffen und kristallisiert beim Erkalten aus. Die Reinigung wird durch Umkristallisieren aus verdünntem heißem Weingeist bewirkt. Aus diesem Lösungsmittel kri-

stallisiert die Säure in langen spröden, farblosen Nadeln, die Kristallwasser enthalten, das bei 100° entweicht. Die entwässerte Säure schmilzt bei 157°.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_9$:		Gefunden:
C	57,14	57,11
H	4,76	4,68

Wenig in Äther, leicht in Chloroform und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch wenig Eisenchlorid braunrot. Die Säure ist in allen Alkalien, selbst doppeltkohlensauren, löslich unter Gelbfärbung.

Bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel liefert die Säure Betaorcin.

Durch einstündiges Erhitzen mit der zweifachen Menge von Alkohol im geschlossenen Rohr bei 150° zerfällt sie in Kohlensäure, Atranorinsäure Paternòs und Betaorcin. (Alles nach Hesse.)

Verhalten zu Alkoholen.

1. Verhalten zu Äthylalkohol. Paternò und Oglialoro (I), sowie Zopf II, 45 gewannen durch einstündiges Erhitzen des Atranorins mit absolutem Äthylalkohol im geschlossenen Rohr bei 150° neben geringen Mengen eines rotbraunen Harzes und Kohlensäure einen farblosen kristallisierenden Körper, den Zopf Haematommsäure nannte, weil er den gleichen Stoff zuvor in *Haematomma coccineum* (Dicks.) vorgefunden hatte.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus kochendem gewöhnlichen Alkohol gereinigt, stellt sie feine schneeweiße seidenglänzende Nadeln dar, die nach Paternò und Oglialoro bei 115°, nach Zopf bei 112—114° schmelzen. Aus Alkohol sehr langsam kristallisierend, entstehen dünne, mehr oder weniger stark gekrümmte Prismen, welche eine Länge von über 1 cm erreichen können.

Die Haematommsäure ist außerordentlich leicht löslich in heißem Alkohol, löst sich aber auch gut in kaltem Äther, Chloroform und Benzol, wogegen kalter Alkohol und Petroläther weniger reichlich lösen.

In Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien findet Lösung mit gelber Farbe statt. Aus der Lösung mit kohlensaurem

Natron wird die Säure schon durch Kohlensäure ausgefällt, ist also keine echte Säure.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit wenig Eisenchlorid tritt purpurne bis purpurbraune Färbung auf.

Die Haematommsäure läßt sich schon durch bloßes Kochen der Atranorsäure mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler gewinnen, nur muß dasselbe länger fortgesetzt werden. Die Harzbildung ist aber dann reichlicher, als beim Erhitzen im geschlossenen Rohr.

Zopf II, 45 und Hesse IX, 291 gaben für die Säure folgende Analysenwerte:

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_5$:		Gefunden: Zopf		Hesse
C	58,93	58,98	58,95	58,82
H	5,36	5,45	5,23	5,33
OC_2H_5	20,09			16,33

Hesse faßt Zopfs Haematommsäure auf als den Äthylester einer nicht existierenden Säure $C_8H_7O_3 \cdot COOH$.

Bei einstündigem Erhitzen von 1 g Atranorin mit 12 ccm Äthylalkohol im geschlossenen Rohre bei 150° erhielt Hesse IX, 291 außer der Haematommsäure Zopfs noch Atrarsäure, was er durch die Gleichung ausdrückte:

$$\underset{\text{Atranorin}}{C_{17}H_{18}O_6 \cdot COOCH_3} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5 \cdot OH} = \underset{\text{Atrarsäure}}{C_9H_9O_2 \cdot COOCH_3} + \underset{\text{Haematommsäure}}{C_8H_7O_3 \cdot COOC_2H_5}$$

Wenn man die Haematommsäure Zopfs 12 Stunden lang mit Eisessig im geschlossenen Rohr bei 150° erhitzt, so wird nach Hesse IX, 292 ein Teil des Esters in Kohlensäure und Atranorinsäure gespalten.

2. Verhalten zu Methylalkohol. Durch etwa einstündiges Erhitzen von $^1/_2$ g Atranorin mit 20 ccm Methylalkohol im geschlossenen Rohr bei 150° erhielt Zopf (II, 46) neben kleinen Mengen eines roten Harzes einen Körper, den er Haematomminsäure nannte. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem Methylalkohol gereinigt, stellt er feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 146—147° dar, die unter dem Mikroskop in Form von längeren oder kürzeren schmalen Bändern mit auffälligen Biegungen, Krümmungen

und selbst Einrollungen auftreten und somit ein ganz charakteristisches Bild bieten. Da diese Bänder sehr dünn sind, so sehen sie, auf der hohen Kante stehend, wie gekrümmte Nadeln aus.

In Chloroform und Äther sind sie schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich, in absolutem Alkohol lösen sie sich dagegen weniger leicht, schwer in Methylalkohol. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Spuren von Eisenchlorid rotbraun. Ätzalkalien wie kohlensaure Alkalien lösen mit gelber bis gelbgrüner Farbe. Aus diesen Lösungen wird die Substanz schon durch Kohlensäure gefällt, ist mithin keine echte Säure.

Die Haematomminsäure läßt sich übrigens auch schon durch bloßes Kochen der Atranorsäure mit Methylalkohol am Rückflußkühler erhalten, nur muß dasselbe stundenlang dauern, wenn man einige Mengen erhalten will; jedoch ist die partielle Verharzung eine relativ viel weiter gehende, als bei obiger Darstellungsweise.

Die Analyse der Haematomminsäure ergab folgende Werte:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$	Gefunden: Zopf	Hesse
C	57,14	57,53	57,42
H	4,76	5,07	4,75
OCH_3	14,54		14,11

Hesse IX, 290 faßt die Haematomminsäure Zopfs auf als Methylester einer unbekannten Säure $C_8H_7O_3 \cdot COOH$.

Hesse IX, 290, der bei der Spaltung des Atranorins mit Methylalkohol ein anderes Quantitätsverhältnis benutzte (auf 1 g Atranorsäure 12 ccm Methylalkohol) erhielt neben der Haematomminsäure Zopfs noch die Atrarsäure Paternòs, gemäß der Gleichung

$$\underset{\text{Atranorin}}{C_{17}H_{15}O_6 \cdot COOCH_3} + \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3 \cdot OH} = \underset{\text{Atrarsäure}}{C_9H_9O_2 \cdot COOCH_3} + \underset{\text{Haematomminsäure}}{C_8H_7O_3 \cdot COOCH_3}$$

3. Verhalten zu Propylalkohol. Wird Atranorin mit normalem Propylalkohol (z. B. $^1/_3$ g mit 15 ccm) bei 150° eine Stunde erhitzt, so entsteht nach Zopf II, 48 ein Ester, der Ommatinsäure genannt wurde. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Propylalkohol gereinigt, stellt sie farb-

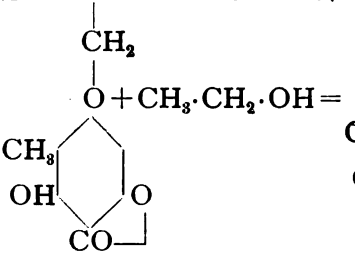
lose feine, an beiden Enden zugespitzte Prismen dar, die wie verwittert aussehen und quer zur Längsachse gehende Sprünge erhalten, daher leicht zu zertrümmern sind. Der Schmelzpunkt lag bei 75°. In Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien löste sie sich mit gelber Farbe (in letzteren schwer) und wurde schon durch Kohlensäure aus diesen Lösungen gefällt, ein Zeichen, daß keine echte Säure vorliegt. In heißem Propylalkohol ist sie reichlich, in kaltem weniger löslich.

4. Verhalten zu Isoamylalkohol. Hesse IX, 292 erhielt durch Erhitzen von Atranorin mit Isoamylalkohol bei 150° im geschlossenen Rohre einen Isoamylester neben Atrarsäure. Schmelzpunkt des Esters 54°. Aus Holzgeist kleine weiße Nadeln.

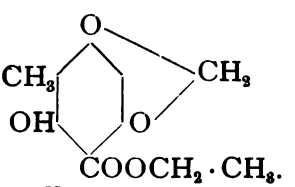
Verhalten zu Anilin. Nach Paternò und Oglialoro I gibt die Atranorsäure beim Kochen mit gleichen Teilen von Anilin und Alkohol eine in gelben Nädelchen kristallisierende Verbindung, welche bei 156° schmilzt.

Hesse IX, 294 glaubt die Resultate der Spaltungsversuche usw. in folgenden Konstitutionsformeln zusammenfassen zu dürfen:

I. $C_6H(CH_3)_2OH\cdot O\cdot COOCH_3$ $C_6(CH_3)_2\cdot OH\cdot OH\cdot COOCH_3$
Atrarsäure Paternò

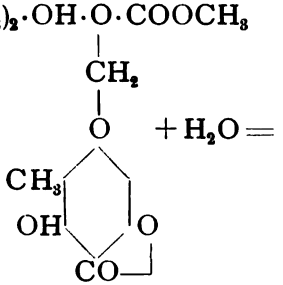


Atranorin

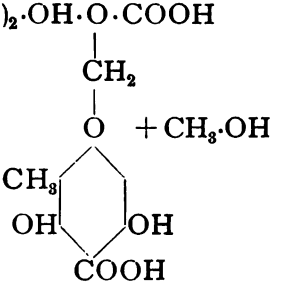


Haematommsäure Zopf.
(Haematommsäureäthylester Hesse)

II. $C_6H(CH_3)_2\cdot OH\cdot O\cdot COOCH_3$ $C_6H(CH_3)_2\cdot OH\cdot O\cdot COOH$



Atranorin



Atrinsäure (Atranorinsäure Hesse)

Inwieweit diese Anschauungen Berechtigung haben, wird erst noch durch kritische Nachprüfungen zu ermitteln sein. Vorläufig sind sie mit Vorsicht aufzunehmen.

Ort der Abscheidung. Die Atranorsäure wird stets an den oberflächlichen Teilen des Thallus und der Früchte abgeschieden. Ist sie reichlich vorhanden, so verleiht sie den betreffenden Teilen eine weiße oder doch weißgraue Färbung, vorausgesetzt, daß nicht färbende Substanzen dieselbe verdecken.

Da die Substanz durch Lösungen der Ätzalkalien sowie durch konzentrierte Schwefelsäure mit ausgesprochen gelber Farbe gelöst wird, so zeigen atranorsäure-haltige Teile, mit solchen Reagentien behandelt, diese Färbung ebenfalls, je nach dem größeren oder geringeren Atranorsäuregehalt in mehr oder minder ausgesprochenem Maße.

Zum sicheren mikroskopischen Nachweis des Abscheidungsortes eignen sich aber Kalilauge und Schwefelsäure im allgemeinen nicht gut, weil sie die Atranorsäure leicht weglösen; dagegen sind starkes Barytwasser oder Kalkwasser für jenen Zweck sehr brauchbar, da sie mit der Atranorsäure unlösliche Verbindungen von stark gelber Farbe eingehen, welche sich bei starken Vergrößerungen in Form von Sphärokristallen darstellen, die aus feinen Nädelchen zusammengesetzt sind, mithin eine ganz charakteristische Form aufweisen.

Atranorin-Zeorin (Hesse 1905).

Lit.: O. Hesse XVIII, 162.

Vorkommen: In einer nicht näher bezeichneten Varietät von *Haematomma coccineum* (Dicks.).

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus. Beim Erkalten des Auszuges fällt Coccinsäure, Atranorin und Atranorin-Zeorin aus. Bei Behandlung dieses Gemisches mit heißem Benzol gehen nur Atranorin und Atranorin-Zeorin in Lösung.

Beim Erkalten kristallisiert Atranorin-Zeorin zuerst aus in winzigen sechs- oder viereckigen Täfelchen, später auch etwas Atranorin in derben Prismen. Man trennt erstere durch Abschlämmen ab, während das Atranorin zurückbleibt.

Eigenschaften: Das Atranorin-Zeorin schmilzt bei 145°. Seine alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid dunkelbraunrot.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_8 \cdot C_{32}H_{88}O_4$:		Gefunden:
C	74,03	71,80
H	9,23	8,72

Durch verdünnte Kalilauge wird aus der Substanz Atranorin herausgenommen, das man durch Fällung mit Salzsäure gewinnt. Zurückbleibt nach Hesse ein kristallinisches Skelett von Zeorin.

Atrinsäure (Zopf).

Syn.: Atranorinsäure Hesses, nicht Atranorinsäure Paternòs.

Lit.: O. Hesse VI, 359; IX, 293—294.

Vorkommen: Nach Hesse angeblich reichlich in *Cladonia rangiformis* Hoffm. Wahrscheinlich ist aber diese Cladonia mit einer anderen vermengt gewesen, denn Hesse selbst hat später die von demselben Standort zu verschiedenen Jahreszeiten gesammelte Flechte atrinsäure-frei gefunden.

Die Eigenschaften dieser Säure sind beim Atranorin angegeben.

Barbatinsäure (Stenhouse und Groves 1880).

Syn.: Die Rhizonsäure Hesses VIII, 664; XI, 527 ist nach Hesse XVI, 13 nichts anderes als Barbatinsäure.

Lit.: J. Stenhouse und Ch. E. Groves I, 302—305; Zopf VIII, 294; IX, 326; X, 2; XVI, 60. 63. 68. O. Hesse IX, 238 bis 240; XVI, 13—16. Fr. Schulte I, 15.

Vorkommen: *Usnea barbata* (L.) Stenhouse u. Groves I, 302.[1]) *Usnea longissima* Ach. Zopf VIII, 294; XVI, 60; Hesse IX, 237; F. Schulte I, 18.

[1]) Die Angabe dieser Autoren, daß die Säure in *Cladonia rangiferina* (L.) vorkomme, hat Zopf IX, 326 nicht bestätigen können, und das von Hesse behauptete Auftreten der Säure in verschiedenen anderen Usnea-Arten ist von Zopf sowie von Schulte I, 13—20 widerlegt worden. Was Stenhouse und Groves unter *U. barbata* verstanden haben, geben sie nicht näher an. Es handelt sich aber zweifellos um *U. ceratina* Ach.; denn nur diese unter den deutschen bärtigen *Usnea*-Arten enthält Barbatinsäure.

Usnea ceratina Ach. Zopf XVI, 63. Schulte I, 18.
„ spec. nach Hesse XVI, 13 (fälschlich als *U. hirta* bestimmt).
Alectoria ochroleuca (Ehrh.) Zopf X, 298.
Rhizocarpon geographicum (L.) var. *contiguum* Fr.; Hesse XVI, 14; XI, 427.

Darstellung: Stenhouse und Groves zogen ihre *U. barbata (ceratina)* mit Kalkmilch aus, machten das Filtrat mit Salzsäure stark sauer, und kochten den Niederschlag nach vorherigem Waschen und Trocknen mit 40 Teilen Benzols aus. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bis auf ein Sechstel des ursprünglichen Volums ließ man auskristallisieren. Die Kristallmasse wurde zuerst zweimal mit kaltem Äther, dann mit 10 Teilen heißen Äthers behandelt. Hierbei geht die Barbatinsäure in Lösung, während die Hauptmasse der Usninsäure zurückbleibt. Von der ätherischen Lösung wird der Äther abdestilliert und dem Rückstande die Barbatinsäure wiederum mit kaltem Äther entzogen. Schließlich kristallisiert man aus Benzol um zur Entfernung auch der letzten Spuren der Usninsäure.

Zopf zog die betreffenden Flechten mit Äther aus und destillierte das Lösungsmittel bis auf einen nicht zu kleinen Rest ab. Hierbei fällt reichlich Usninsäure aus, während die Barbatinsäure gelöst bleibt und beim Abdestillieren mit kleinen Usninsäuremengen zusammen erhalten wird. Ihre schließliche Reinigung geschah durch wiederholtes Umkristallisieren aus gleichen Teilen von Benzol und Alkohol.

Hesse IX, 238 schüttelte den ätherischen Auszug der betreffenden Flechten mit wässrigem Kaliumbikarbonat aus, worin sich die Barbatinsäure löst und als Kaliumsalz zur Abscheidung kommt. Letzteres wird abfiltriert, in heißem Wasser gelöst und mit Kaliumkarbonat ausgefällt. Aus dem Niederschlag macht man die Säure durch Salzsäure frei und kristallisiert sie aus heißem Eisessig um, dem man heißes Wasser bis zur beginnenden Trübung zufügt.

Eigenschaften: Die Säure schmilzt nach Stenhouse und Groves bei 186°, nach Zopf bei 186—187° unter Gasentwickelung.

Aus Benzol kristallisiert sie nach Stenhouse und Groves in farblosen Nädelchen oder schmalen Blättchen oder kurzen

Prismen. Zopf erhielt sie bei langsamem Auskristallisieren aus Benzol in kurzen glasglänzenden Prismen von rosettiger Anordnung, aus schwachem Alkohol als feinste rosettige Nädelchen; auch aus absolutem Alkohol und aus Eisessig werden sie als feine Nädelchen bezw. sehr schmale Blättchen und Prismen gewonnen.

In kaltem Alkohol, Aceton, Äther und Eisessig ist sie schwer, in der Wärme ziemlich leicht löslich, in Chloroform namentlich bei Erwärmung reichlich, in kaltem Benzol sehr schwer, in der Wärme etwas besser löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Lakmus rot, durch Spuren von Eisenchlorid violett. Chlorkalklösung färbt nicht rot, sondern gelb. Kalilauge löst ohne Gelbfärbung, konzentrierte Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

Stenhouse und Groves I fanden bei der Analyse folgende Werte:

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_7$:		Gefunden:		
		I	II	Mittel
C	63,33	63,38	63,38	63,38
H	5,56	5,63	5,87	5,75

Hesse IX, 238, der selbst die Säure nicht analysierte, berechnete aus vorstehenden Werten die Formel $C_{22}H_{24}O_8$, die nach ihm zu den durch Analyse der Salze erhaltenen Werten besser stimmen sollte. Später XVI, 13 zog er diese Formel zurück.

Salze.

Die Barbatinsäure bildet mit Kalium, den alkalischen Erden und Metalloxyden in Wasser sehr schwer lösliche Salze und löst sich aus diesem Grunde weder in Kaliumkarbonatlösung noch in verdünnter Kalilauge. Dagegen ist sie leicht löslich in Natronlauge und bildet mit Natrium ein in Wasser leicht lösliches Salz.

Die Darstellung des Kaliumsalzes $C_{19}H_{19}O_7K$ geschieht nach Hesse XI, 529 am besten durch Ausschütteln einer ätherischen Lösung der Barbatinsäure mit wässriger Lösung von einfach- oder doppeltkohlensaurem Natrium, wobei sich das Salz sofort in feinen weißen Nadeln abscheidet, die nahezu unlöslich sind in kaltem, schwer in heißem Wasser, leicht in 60 proz. Weingeist und kein Kristallwasser enthalten.

Das Natriumsalz $C_{19}H_{19}O_7Na + 2H_2O$ wird nach Hesse XVI, 13 beim Kochen der Säure mit Natriumkarbonat und etwas Wasser erhalten und muß aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Soda umkristallisiert werden, da es sonst noch freie Säure enthalten würde. In Wasser ist es leichter löslich, als das Kaliumsalz. Es kristallisiert in rhombischen glänzenden Blättchen und enthält Kristallwasser.

Fig. 35.

Kristalle von barbatinsaurem Natrium. *A.* Eine größere Kristallgruppe aus dem Durchlüftungsgewebe des Apotheciums von Alectoria ochroleuca 80fach. *B.* Hälfte eines Kristallaggregates aus dem Durchlüftungsgewebe des Apotheciums von Alectoria ochroleuca 250fach. *C.* Einzelne Kristalle des Natriumsalzes 540fach, deutlich flächenförmige Gestalt zeigend, meist gekrümmte Flächen darstellend. Nach Schulte und Zopf.

Nach Zopf XVI, 60 sowie nach Schulte I, 16 erhält man das Natriumsalz, wenn man einen zertrümmerten Barbatinsäure-Kristall unter Deckglas mit einer kräftigen wässrigen Lösung von Natriumbikarbonat zusammenbringt, in Form von dünnen mehr oder minder stark gekrümmten Blättchen (Fig. 35 *C*), die bei weniger starker Vergrößerung gewöhnlich als gekrümmte Nadeln erscheinen (Fig. 35 *A* u. *B*).

Auch in den barbatinsäure-haltigen Geweben von *Usnea ceratina*, *longissima* und *Alectoria ochroleuca* treten auf Querschnitten, die man mit Natriumbikarbonatlösung zusammenbringt, alsbald solche gekrümmte Blättchenformen des Natriumsalzes auf, und zwar zu charakteristischen Aggregaten vereinigt (Fig. 36).

Wird die heiße Auflösung des Kaliumsalzes in Weingeist mit Chlorbaryum versetzt, so entsteht nach Hesse XI, 529 das Barytsalz $(C_{19}H_{19}O_7)_2Ba + 3H_2O$; farblose, in kaltem Wasser unlösliche, in heißem kaum lösliche Nadeln. Das in

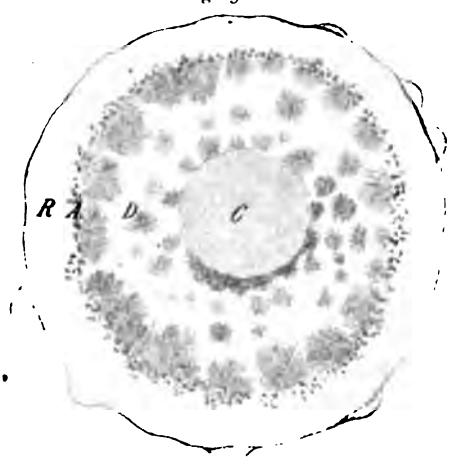
analoger Weise erhaltene Kalksalz zeigt dieselben Eigenschaften.

Das Kupfersalz in analoger Weise erhalten, kristallisiert in bläulich-grünen Nadeln und ist unlöslich in Wasser.

Das Bleisalz wird nach Hesse erhalten, wenn man die weingeistige Lösung des Kaliumsalzes mit Bleizuckerlösung vermischt. Es besteht aus mikroskopisch kleinen Nadeln, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind und kein Kristallwasser enthalten.

Das Silbersalz, $C_{19}H_{19}O_7Ag$, das Hesse durch Fällen der heißen weingeistigen Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber erhielt, bildet weiße Nadeln, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind und kein Kristallwasser enthalten.

Fig. 36.



Querschnitt durch den Thallus von *Usnea ceratina* nach einstündiger Behandlung mit wässrigem Natriumbikarbonat. Man sieht im Durchlüftungsgewebe *D* gegen die Algenzone *A* zu große, gegen den Zentralzylinder *C* zu kleine rundliche Aggregate von barbatinsaurem Natrium. In der Rinde *R* und im Zentralstrang fehlen sie; 40 fach. Nach Schulte und Zopf.

Spaltungsprodukte.

1. Nach Stenhouse und Groves zerfällt die Säure beim Erhitzen über 186° hinaus in Betaorcin und Kohlensäure.

2. Wird Barbatinsäure mit Kalkwasser (1 Teil Kalk, 40 Teile Wasser) 3—4 Stunden gekocht, so erhält man nach Stenhouse und Groves I, 288 ebenfalls Betaorcin und Kohlensäure.

3. Wird Barbatinsäure mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 erhitzt, so bildet sich nach Hesse XI, 528 neben Kohlensäure und Jodmethyl, welche entweichen, Betaorcin. Es kristallisierte beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit zum Teil aus und schmolz bei 162°.

4. Wird Barbatinsäure (Rhizonsäure) mit überschüssigem Barythydrat gekocht, so spaltet sie sich nach Hesse XI, 531 in Betaorcin, Kohlensäure und Rhizoninsäure. Letztere

bleibt als Barytsalz zunächst noch in Lösung, scheidet sich aber als solches beim Erkalten zum Teil ab (zur Bestimmung des kohlensauren Baryts hat man diesen daher schon abzufiltrieren, wenn das Ganze noch heiß ist). Wird das Filtrat mit Salzsäure versetzt, so fällt die Rhizoninsäure aus. Beim Abfiltrieren derselben bleibt in der Lösung Betaorcin.

Durch Lösen in heißem Alkohol oder Eisessig unter Auskristallisierenlassen der mit heißem Wasser bis zu beginnender Trübung versetzten Lösung gewinnt man die Rhizoninsäure rein. Sie enthält kein Kristallwasser. Sie kristallisiert nach Hesse aus Eisessig in würfelförmigen Gestalten, aus verdünntem Alkohol dagegen meist in konzentrisch gruppierten Prismen. Der Schmelzpunkt lag bei 186° (?). In höherer Temperatur sublimiert die Säure ohne Zersetzung. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, woraus sie beim Erkalten teils in kurzen Prismen, teils in glatten Nadeln kristallisiert. In Äther ist die Säure leicht, in kaltem Alkohol, Aceton, Eisessig, in Chloroform und Benzol wenig löslich. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und färbt sich mit wenig Eisenchlorid blauviolett, mit wenig Chlorkalklösung gelb, bei weiterem Chlorkalkzusatz wieder farblos werdend.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_7 . OH . OCH_3 . COOH$		Gefunden:
C	61,22	61,31
H	6,12	6,08
OCH_3	15,81	14,65

Beim Erhitzen der Rhizoninsäure mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure entsteht nach Hesse XI, 532 Kohlensäure, Jodmethyl und Betaorcin.

Esterbildung: Durch Erhitzen der Rhizoninsäure mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr erhielt Hesse den Äthylester in Form von langen weißen Nadeln, unterließ es aber, seine Eigenschaften festzustellen.

Hesse zieht aus seinen Resultaten folgende Schlüsse: „Die Barbatinsäure (Rhizonsäure) entspricht in jeder Beziehung der Evernsäure, die Rhizoninsäure dagegen der Everninsäure. Während aber bei letzterer der Atomkomplex des Orcins zu Grunde liegt, derivieren die vorbezeichneten neuen Säuren vom Betorcinol, dem nächst höheren Homologon des Orcins."

Ist daher die Rhizoninsäure $C_6H(CH_3)_2 \cdot OCH_3 \cdot OH \cdot CO_2H$, so kommt der Barbatinsäure (Rhizonsäure) als Lactonsäure etwa die Formel

$$C_6H(CH_3)_2 \cdot OCH_3 \cdot O \cdot CO_2H$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$C_6H(CH_3)_2 \cdot OH \cdot OH \cdot CO$$

oder

$$C_6H(CH_3)_2 \cdot OCH_3 \cdot OH \cdot CO$$
$$\diagup\!\diagdown$$
$$C_6H(CH_3)_2 \cdot OH \cdot O \cdot CO_2H$$

zu." Ob diese Anschauung richtig ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Ester.

Durch Erhitzen von barbatinsaurem Kalium mit Jodäthyl im geschlossenen Rohr bei 150° erhielten Hesse IX, 239 und Zopf X, 299 den Äthylester der Barbatinsäure, der in farblosen derben Prismen kristallisiert, in Alkohol wie in Äther leicht löslich ist und bei 132° schmilzt. Seine alkoholische Lösung wird durch Spuren von Eisenchlorid blauviolett.

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_7 \cdot C_2H_5$:		Gefunden Hesse:
C	64,95	64,36
H	6,24	6,28

Gehalt: Sehr reichlich ist Barbatinsäure in *Usnea ceratina* Ach. vorhanden, nach Zopf XVI, 65 zu 5½ %, die übrigen oben genannten Flechten enthalten viel weniger. Zur Darstellung der Säure im Großen kann ich daher die Verarbeitung der *U. ceratina* sehr empfehlen.

Dirhizoninsäure (Hesse 1905) (= Coccellsäure?).

Lit.: Hesse XVIII, 120—124.

Vorkommen: Nach Hesse in einer *Usnea* aus Deutschostafrika, angeblich *U. longissima* Ach.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus. Beim Erkalten scheidet sich eine farblose Säure, eventuell auch etwas Usninsäure ab, die man abfiltriert. Die ätherische Lösung wird mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbikarbonat gewaschen, die Waschflüssigkeit mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des letzteren kristallisiert Dirhizoninsäure aus. Die Rei-

nigung geschah durch Versetzen der alkoholischen oder der essigsauren Lösung mit heißem Wasser bis zur beginnenden Kristallisation.

Eigenschaften: Die Dirhizoninsäure kristallisiert aus genannten Lösungsmitteln wasserfrei in kleinen farblosen Nadeln, welche bei 189° unter Zersetzung schmelzen und sich in der Wärme leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Tetrachlorkohlenstoff, nicht in Ligroin und in Wasser lösen.

Die alkoholische Lösung reagiert sauer, ist optisch inaktiv, neutralisiert Alkalien vollständig und wird mit wenig Eisenchlorid blau, durch Chlorkalk nicht gefärbt. Verdünnte Kali- oder Natronlauge lösen leicht, aus letzterer Lösung scheiden sich allmählich Kristalle des Natriumsalzes aus.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure lieferte Hesse folgende Werte:

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{20}H_{22}O_7 = C_{18}H_{16}O_5(OCH_3)_2$		I	II	III
C	64,14	63,81	63,47	63,92
H	5,92	5,69	5,91	5,96
OCH_3	16,58	16,85	16,59	—

Die Titration mit $^1/_{10}$n Natronlauge ergab M = 362 und 366. Obige Formel verlangt 374. Die Säure ist also einbasisch.

Salze.

Das Kaliumsalz $C_{20}H_{21}O_7K + 2H_2O$ erhielt Hesse durch Neutralisation der Säure mit $^1/_{10}$n Kalilauge in der Wärme und Eindunsten der Lösung auf ein kleines Volum in Form weißer Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther nicht löslich.

Das Natriumsalz, $C_{20}H_{21}O_7Na + 2H_2O$, in analoger Weise erhalten, stellt farblose gestreckte, schiffchenförmige Blättchen dar, welche sich in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer lösen.

Das Baryumsalz $(C_{20}H_{21}O_7)_2Ba + 2H_2O$, durch Fällung der heißen wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum erhalten, bildet mikroskopisch feine Nädelchen, die in heißem Wasser wenig, in kaltem fast unlöslich sind. Es kann auch durch halbstündiges Kochen der Säure mit Barytwasser erhalten werden.

Das Calciumsalz $(C_{20}H_{21}O_7)_2Ca + 3H_2O$, in analoger Art erhalten, hat die nämlichen Eigenschaften.

Das Kupfersalz $(C_{20}H_{21}O_7)_2Cu$ erhielt Hesse durch Versetzen der heißen wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit einer wässrigen Lösung von schwefelsaurem Kupfer, als anfangs ockerfarbene flockige, nach Abtrennung der Mutterlauge in blaugrüne Blättchen sich umwandelnde Fällung; in kaltem Wasser ist es löslich.

Spaltungsprodukte.

Beim Erhitzen der Säure mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel erhielt Hesse Methoxyl und Betaorcin.

Wird die Säure mit der vierfachen Menge von Barythydrat, das in Wasser gelöst ist, durch 6 Stunden anhaltend gekocht, so entsteht anfänglich nur das Barytsalz, dann aber zersetzt sich dieses in kohlensauren Baryt und Betorcinolmethyläther $C_8H_9O \cdot OCH_3$. Er färbt sich mit Vanillinsalzsäure rot und löst sich leichter in Wasser als Betaorcin.

Hesse faßt die Dirhizoninsäure auf als durch Kondensation von zwei Molekülen Rhizoninsäure entstanden.

Wahrscheinlich ist die Dirhizoninsäure nichts anderes als Coccellsäure.

Coccellsäure (Hesse 1895).

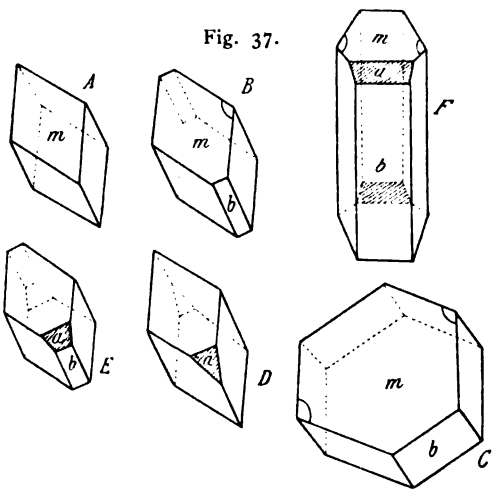
Lit.: O. Hesse IV, 175; IX, 274; XI, 471; XIII, 447; Zopf IX, 330; XVIII, 339 (unter Rhizonsäure).

Vorkommen: In *Cladina amaurocraea* (Flke.) Zopf IX, 330.
Cladonia coccifera (L.) Hesse IV, 175.
„ „ var. *stemmatina* (Ach.) nach Zopf.
„ *Flörkeana* Fr. Hesse XI, 471; var. *intermedia* Hepp, nach Zopf.
„ *macilenta* (Hoffm.) Zopf XVIII, 339.
„ „ „ var. *styracella* (Ach.) nach Zopf.

Gewinnung: Man kocht die erstgenannte Flechte mit dem doppelten Volum Aceton aus, befreit den bis zur Hälfte abdestillierten Auszug nach eintägigem Stehen von ausgefallenem Wachs und destilliert weiter ab. Der Rückstand wird mit heißem absoluten Alkohol ausgekocht und vollständig auskristallisieren gelassen. Die so erhaltene Säure kristallisiert man schließlich aus heißem Eisessig um.

Eigenschaften: Durch langsames Auskristallisieren aus Eisessig erhaltene Kristalle stellen im einfachsten Falle kurze vierseitige Prismen dar, deren Grundfläche *m* einen gleichseitigen Rhombus bildet und deren Seitenflächen ebenfalls rhombische Form zeigen (Fig. 37 *A*). Aus solchen Prismen entstehen sechsseitige, indem zwei von den Kanten, in welchen die vier Seitenflächen zusammenstoßen, weggeschnitten werden, und zwar sind das diejenigen Kanten, welche der längeren Diagonale der Grundfläche entsprechen.

Fig. 37.



Aus Eisessig erhaltene Prismenformen der Coccellsäure aus *Clad. macilenta* $\frac{300}{1}$. *m* bezeichnet überall die Grundfläche. Der durch die Bogen bezeichnete Winkel beträgt etwa 115°.

Das Wegschneiden erfolgt parallel zu den Seitenkanten. Ein solches Prisma zeigt mithin vier rhombische und zwei rechteckige Seitenflächen (Fig. 37 *B* u. *C*). Es kann auch vorkommen, daß aus den vierseitigen Prismen und ebenso aus den sechsseitigen, Formen hervorgehen, bei denen zwei gegenüberliegende Ecken resp. Kanten weggeschnitten sind (Fig. 37 *D*, *E*, *F*). Ist das Prisma vierseitig, so erscheinen die die Ecken wegnehmenden Schnittflächen natürlich dreieckig (Fig. 37 *D a*), ist es sechsseitig, so zeigen die Schnittflächen Trapezform (Fig. 37 *E a*, *F a*).

Dagegen fallen aus stark verdünntem Alkohol oder Aceton beim Erkalten sehr dünne, mehr oder minder stark gestreckte Plattenformen mit vier- oder sechsseitiger Breitfläche aus (Fig. 38). Diese Breitfläche entspricht der rhombischen Grundfläche der Prismen in Fig. 37 *A*, *D*. Die Auslöschungsrichtung liegt schief zur Längsrichtung und scheint etwa 30° zu betragen.

Die Säure schmilzt nach Zopf bei 184—185° unter Gasentwickelung zur kaum gefärbten Flüssigkeit, die beim Er-

kalten mikroskopisch winzige Kriställchen liefert. Hesse, der offenbar ein unreines Präparat prüfte, gibt 178° an.

In Äther, Alkohol, Eisessig, Aceton ist die Säure in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte weniger leicht löslich. Chloroform löst schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gut, kaltes Benzol sehr schwer, kochendes schwer, Schwefelkohlenstoff und Petroläther gar nicht. Auch in Wasser ist die Säure unlöslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridspuren violett, durch Chlorkalk nicht rot.

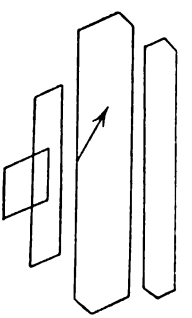
Kalilauge löst leicht und ohne Gelbfärbung. Mit Sodalösung, doppeltkohlensaurem Natron, Barytwasser erhält man sofort die betreffenden, in Wasser sehr schwer resp. gar nicht löslichen Salze. Konzentrierte Schwefelsäure löst nicht und verfärbt nicht.

Wird die Lösung der Coccellsäure in verdünnter Kalilauge erhitzt, so tritt nach meiner Beobachtung rötliche Färbung und nach Zusatz eines Tropfens Chloroform grüne Fluoreszenz auf. Nach Zusatz von Chlorkalklösung wird die Lösung blutrot.

Nach Hesse (IV, 175) hat die Coccellsäure die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_7$. Doch fehlt eine Molekulargewichtsbestimmung.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,17	64,20
H	5,88	6,12

Fig. 38.



Aus sehr verdünntem Alkohol erhaltene Blättchen der Coccellsäure, 200fach. Der Pfeil bezeichnet die Richtung der Auslöschung.

Spaltungsprodukte der Coccellsäure.

Nach Hesse XIII, 447 wird die Coccellsäure beim Kochen mit Barytwasser (an anderer Stelle IV, 175 ist Strontianwasser angegeben) zersetzt, und zwar soll sie in der ersten Phase der Zersetzung Rhizoninsäure und Coccellinsäure liefern, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Coccellsäure}}{C_{20}H_{22}O_7} + H_2O = \underset{\text{Rhizoninsäure}}{C_{10}H_{12}O_4} + \underset{\text{Coccellinsäure}}{C_{10}H_{12}O_4}$$

Die Coccellinsäure dürfte aber meiner Meinung nach nichts anderes sein als Rhizoninsäure. Die Coccellsäure würde demnach durch Wasserauflagerung gespalten in zwei Moleküle Rhizoninsäure.

Die Rhizoninsäure läßt sich nach Hesse durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure, nach Zeisel in Betaorcin, Kohlensäure und Methoxyl spalten.

Die Coccellinsäure bildet nach Hesse weiße Nadeln, welche bei 176—177° schmelzen und sich leicht in Äther wie in Alkohol lösen. Die alkoholische Lösung wird durch Lakmus gerötet, durch wenig Eisenchlorid blauviolett. Über den Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sich die Coccellinsäure und es entsteht ein weißes, aus feinen Nädelchen bestehendes Sublimat, welches mit Eisenchlorid grünlich wird und nach Hesses Vermutung Mesorcin sein soll.

Sitz. Die Angabe von Czapek I, 510, daß die Coccellsäure ihren Sitz in den scharlachroten Apothezien von *Cladonia coccifera, Flörkeana* und *amaurocraea* habe, beruht auf einem Versehen. Abgesehen davon, daß *amaurocraea* überhaupt keine scharlachroten Apothezien besitzt, führen diese niemals Coccellsäure. Dieser farblose Stoff ist vielmehr in den Lagerstielen (Podetien) zu suchen.

Divaricatsäure (Hesse 1898).

Name: Von *Evernia divaricata* (L.).

Lit.: O. Hesse VI, 364; IX, 245. Zopf VIII, 298. 303; IX, 353. 355: XIX, 54.

Vorkommen in:

Evernia divaricata (L.) Hesse IX, 245; Zopf VIII, 303.
„ *thamnodes* Flot. Zopf VIII. 298; IX, 352.
„ *illyrica* Zahlbr. Zopf XIX, 54.
Haematomma ventosum (L.) Zopf IX, 355; Hesse XIII, 468.

Darstellung: Man zieht die zerkleinerten Flechten mit Äther aus, destilliert fast vollständig ab und läßt allmählich auskristallisieren. Den Rückstand nimmt man mit heißem 60 proz. Alkohol auf, wobei Usninsäure, Atranorsäure oder andere Substanzen zurückbleiben, die man abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt beim Erkalten Divaricatsäure reichlich aus. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißer verdünnter Essigsäure sowie schließlich aus heißem 60 proz. Alkohol erzielt man völlige Reinigung.

Eigenschaften: Aus Alkohol kristallisiert die Säure in farblosen seideglänzenden Nädelchen, die unter dem Mikroskop

als schmale Prismen erscheinen. Sie schmilzt nach Hesse bei 129°, nach meinen Beobachtungen dagegen bei **135—136°** ohne Gasentwickelung zur farblosen Flüssigkeit, aus welcher im Verlauf von einigen Tagen mikroskopisch feinste farblose Nädelchen kristallisieren. Hesses Präparat (Schmelzpunkt 129°) sowie meine früheren Präparate (131—132°) waren offenbar noch nicht völlig rein.

Beim Kauen zeigte mir die Säure deutlich bitteren Geschmack, den auch andere Personen bestätigten.

In Äther schon bei gewöhnlicher Temperatur äußerst reichlich löslich, in absolutem Alkohol, Benzol und Chloroform in der Kälte mäßig, in der Wärme recht reichlich löslich. Eisessig wie 60 proz. Alkohol löst in der Kälte schwer, in der Wärme leicht; Ligroïn wie Petroläther nehmen selbst beim Kochen nur sehr wenig auf.

Ätzalkalien wie kohlensaure Alkalien lösen ohne Gelbfärbung, letztere in der Kälte schwer. Aus den Alkalikarbonaten wird Kohlensäure ausgetrieben.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch Eisenchloridspuren violett. Durch Chlorkalk färbt sich die Substanz nicht rot. In Sodalösung gelöst reduziert sie Permanganatlösung augenblicklich schon in der Kälte.

Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge erhält man eine rötliche Lösung, die nach Zusatz eines Tropfens Chloroform grün fluoresziert.

Ein von mir sorgfältig gereinigtes, über Schwefelsäure getrocknetes bei 135° schmelzendes Präparat gab bei der Verbrennung folgende Werte:

I. 0,2047 g gaben 0,4873 CO_2, entsprechend 0,1329 C und 0,1193 H_2O, entspr. 0,013255 H.

II. 0,1958 g gaben 0,4659 CO_2, entspr. 0,12706 C und 0,1112 H_2O, entspr. 0,012355 H.

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_7$:		Gefunden:		
		I	II	Mittel
C	64,95	64,91	64,89	64,90
H	6,18	6,47	6,31	6,39

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode ergab:

	Substanz	Aceton	Δ	M	Mittel
I.	0,5235 g	22,6198 g	0,102°	384,4	378,4
II.	1,0002 g	22,6198 g	0,201°	372,4	

Berechnet: M = 388.

Hesse VI, 364 dagegen erhielt bei der Analyse der bei 100° getrockneten bei 129° schmelzenden Substanz andere Werte:

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_7 = C_{21}H_{23}O_6 . OCH_3$		Gefunden:
C	65,67	65,73
H	6,46	6,47
OCH_3	7,71	7,32

Diese Formel verlangt M = 402, paßt also weniger gut als meine obige.

Salze.

Das Barytsalz erhält man nach Zopf IX, 353 indem man die ammoniakalische Lösung der Divaricatsäure mit Chlorbaryumlösung versetzt. Es kristallisiert in feinen kurzen farblosen Nädelchen.

Beim Zusammenbringen von zertrümmerten Divaricatsäure-Kriställchen mit Barytwasser unter Deckglas entstehen aus feinsten Nädelchen bestehende Sphärokriställchen des Barytsalzes.

Spaltungsprodukte.

1. Wird Divaricatsäure mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisl behandelt, so wird eine Methoxylgruppe abgespalten, nach Hesse IX, 245.

2. Mit überschüssiger verdünnter Kalilauge eine Viertelstunde gekocht spaltet sich nach Zopf IX, 352 die Divaricatsäure in Divaricatinsäure, einen durch Chlorkalk violett werdenden Stoff und Kohlensäure.

Die Trennung der ersteren beiden Substanzen bewirkt man in der Weise, daß man die erkaltete rote Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure ausfällt, den farblosen Niederschlag abfiltriert und das gelbe Filtrat mit Äther ausschüttelt, der beim Verdunsten farblose, durch rotgelbe Schmieren verunreinigte Nädelchen gibt, die sich mit Chlorkalk violett färben. Der oben erwähnte Niederschlag stellt Divaricatinsäure dar. Nach sorgfältigem Auswaschen aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und auf dem Wasserbade getrocknet, schmilzt sie bei 145—146° unter Gasentwickelung zur kaum bräunlichen, beim Erkalten farblose Kriställchen gebenden Flüssigkeit.

Die Divaricatinsäure stellt winzige kurze glasglänzende, zu Polstern sich vereinigende Prismen dar. Sie schmeckt deutlich bitter.

In kaltem Äther, absolutem Alkohol, heißem 60 proz. Alkohol und kochendem Benzol ist sie leicht löslich, in kaltem 60 proz. Alkohol und kaltem Benzol löst sie sich schwer.

Kalilauge sowie kohlensaures Natron lösen ohne Gelbfärbung, ebenso konzentrierte Schwefelsäure.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid violett. Chlorkalk färbt weder rot noch gelb.

Bei meinem Versuche, die Säure bei 100° zu trocknen, sinterte sie zu einem rotbräunlichen Körper zusammen. Das ganze Material ging dadurch für die Elementaranalyse verloren.

Was die durch Chlorkalk violett werdende Substanz betrifft, so wird sie bei obiger Spaltung der Divaricatsäure in nur sehr geringer Menge erhalten. Durch Ausstreichen auf der Tonplatte von rotgelben Schmieren befreit, wurde sie durch Umkristallisieren aus möglichst kleiner Menge heißen Wassers gereinigt, aus dem sie beim Erkalten in kleinen farblosen Prismen ausfällt.

Die Divaricatsäure $C_{21}H_{24}O_7$ ist wahrscheinlich identisch mit dem Aethylester der Barbatinsäure $C_{21}H_{24}O_7$.

2. Thamnolsäure-Gruppe.

Es sind hier provisorisch Flechtensäuren zusammengebracht, die nur zum Teil in verwandtschaftlichen Beziehungen zu einander stehen dürften.

Cuspidatsäure	$C_{16}H_{20}O_{10}$	218°	
Pikrolicheninsäure	$C_{17}H_{20}O_5$	181—182°	bitter!
*Leprarin	$C_{19}H_{18}O_9$	155°	bitter!
*Norleprarsäure		215°	
Hirtellsäure	$C_{19}H_{18}O_{10}$	210°	
Squamatsäure	$C_{19}H_{20}O_9$	214—215°	
Glomellifersäure	$C_{19}H_{22}O_6$	143—144°	
Thamnolsäure	$C_{20}H_{18}O_{11}$	212°	
*Thamnolinsäure	$C_{16}H_{20}O_7$	163°	
*Thamnoliin			
Physodsäure	$C_{20}H_{22}O_6$	202°	
Coccinsäure	$C_{21}H_{16}O_{10}$	262—264°	
Ocellatsäure	$C_{21}H_{18}O_{12}$	208°	

Variolarsäure	$C_{22}H_{14}O_9$	283°
*Ochrinsäure		230°
Uncinatsäure	$C_{23}H_{28}O_4$	212°
Lobarsäure	$C_{24}H_{26}O_8$	192—193°
*Lobariol	$C_{22}H_{28}O_7$	166°
Evernursäure	$C_{24}H_{26}O_9$	191—192°
*Evernurol	$C_{23}H_{26}O_7$	196°
Lecidsäure	$C_{24}H_{30}O_6$	147°
Farinacinsäure	$C_{26}H_{32}O_8$	202°
Confluentin	$C_{26}H_{36}O_7$	154°
Lecanorolsäure	$C_{27}H_{34}O_8$	120—121° bitter!
Sphärophorin	$C_{28}H_{32}O_8$	136—137°
Diffusinsäure	$C_{31}H_{38}O_8$	135°
Sphärophorsäure		206—207°
Isidsäure		169—170°
Menegazziasäure		190°
Chlorophaeasäure		169°
Glomellsäure		123—124°
Imbricarsäure		115°
Acolsäure		176°
Lecidol		93°
Leprarsäure		228°
Roccellarsäure		110°
Latebrid		128°

Cuspidatsäure (Hesse 1900).

Lit.: O. Hesse XIII, 440.

Vorkommen: In *Ramalina cuspidata* Nyl.

Darstellung: Man zieht die Flechte mit Äther aus und wäscht den Auszug mit Kaliumbikarbonat. Es scheidet sich hierbei das Kaliumsalz der Cuspidatsäure ab. Es wird abfiltriert und mit Salzsäure zersetzt, worauf man die Säure mit Äther aufnimmt. Den Destillationsrückstand löst man in warmem Aceton und fügt zu der Lösung lauwarmes Wasser bis zur beginnenden Kristallisation.

Eigenschaften: Kleine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 218°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Alkohol. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch Eisenchlorid blauviolett, durch Chlorkalk nicht gefärbt.

Zusammensetzung: Die Säure enthält Kristallwasser,

das bei 100° entweicht. Die Analyse der so getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_{10}$:		Gefunden:
C	51,61	51,43
H	5,37	5,32

Die Formel für die wasserhaltige Säure würde sein $C_{16}H_{20}O_{10} + H_2O$.

Pikrolicheninsäure (Zopf 1901).

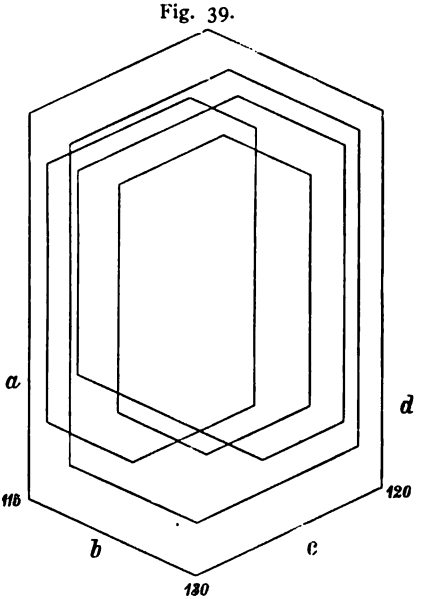
Lit.: Alms I; Vogel und Wuth I; Zopf XIII, 335—341; XV, 38—40; Hesse XI, 501; XIII, 479.

Syn.: Pikrolichenin Alms I.

Vorkommen: In *Variolaria faginea* (L.) (*V. amara* Ach.).

Darstellung: Zopf zog die Flechte wiederholt mit Äther aus und destillierte den Auszug bis auf ein geringes Volum ab. Beim Erkalten scheidet sich ein fremder Bitterstoff ab, den man abfiltriert. Hierauf läßt man die Lösung freiwillig eindunsten und reinigt den Kristallrückstand durch wiederholtes (5maliges) Umkristallisieren aus heißem Benzol von den grünen Schmieren wie von etwaigen Resten des vorhin erwähnten Bitterstoffes.

Fig. 39.



Eigenschaften: Bei schnellem Auskristallisieren aus der ätherischen Lösung entstehen nach Zopf dünne Täfelchen, deren breite Flächen rhombische Gestalt zeigen, aber an den beiden Enden der Regel nach stark abgestutzt erscheinen (Fig. 39). Der Winkel *a b* beträgt etwa 115°, der Winkel *b c* 130°, *c d* 120°.

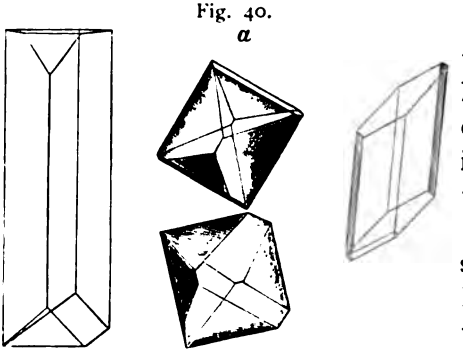
Bei langsamem Auskristallisieren aus Äther dagegen erhält man nach Zopf dicke Prismen mit stark glasglänzenden

Flächen von den in Fig. 40 dargestellten Formen. Die in Fig. 40*a* stellen vierseitige Doppelpyramiden mit rhombischer Grundfläche dar, wie sie schon Alms beobachtete.

Die Säure zeigt beim Kauen auffällig bitteren Geschmack. Sie schmilzt bei 181—182° unter starker Gasentwickelung zu einer amorphen, durchsichtigen Masse. In heißem Wasser ist die Säure nur sehr wenig löslich, in kaltem so gut wie unlöslich. Heißer 60proz. Alkohol, kalter absoluter Alkohol, kalter Äther. Aceton, Chloroform, heißes Benzol, heißer Eisessig lösen leicht, kaltes Benzol schwer, kochender Petroläther, Ligroin, Benzol sehr schwer. Durch die drei letztgenannten Mittel läßt sich daher die Säure aus der gesättigten Benzol- oder Chloroformlösung ausfällen.

In verdünnter Kalilauge löst sich die Säure leicht mit zunächst rötlicher, nach einigen Minuten intensiv weinrot werdender Farbe; in verdünntem kohlensauren Natron weniger leicht mit gelblicher, dann rötlich werdender Farbe. Sie ist aber auch in doppeltkohlensaurem Natron löslich.

Fig. 40.
a



Aus verdünnten kohlensauren Alkalien treibt der Körper Kohlensäure aus und wird dementsprechend aus seiner Lösung in solchen Alkalien durch Kohlensäure nicht gefällt, stellt demnach eine echte Säure dar, weshalb Zopf den Alms'schen Namen Pikrolichenin in Pikrolicheninsäure umwandelte.

Konzentrierte Schwefelsäure sowie starke Salpetersäure lösen ohne besondere Färbung. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid violett. In Sodalösung gelöst reduziert die Säure schnell Permanganatlösung, allerdings erst nach Erwärmen.

Elementaranalyse: Die wie oben gereinigte, aber zuletzt noch aus 60proz. Alkohol mehrmals umkristallisierte, bei 110° getrocknete Substanz vom Schmelzpunkt 181—182°, gab bei der von Herrn Dr. P. Rave (Münster) ausgeführten Verbrennung folgende Werte:

I. 0,2044 g lieferten 0,4999 g CO_2, entsprechend 0,13634 C und 0,1239 g H_2O entsprechend 0,013766 H.

II. 0,2035 g lieferten 0,5004 CO_2, entsprechend 0,13647 C und 0,1276 H_2O, entsprechend 0,014177 H.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}O_5$:	Gefunden: I	II	Mittel
C	67,10	66,70	67,06	66,88
H	6,58	6,73	6,96	6,84

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode ergab:

	Substanz	Aceton	Δ	M
I.	0,5798 g	27,569	0,127°	280,6
II.	0,7935 g	27,569	0,168°	290,0

Berechnet: M = 304.

Vogel und Wuth I, 289 fanden im Jahre 1856 ganz andere, mit den obigen unvereinbare Werte:

C	55,70	56,00
H	7,94	7,63

Wird Pikrolichenin mit Methylalkohol erhitzt, z. B. 0,3 g mit 2 ccm Methylalkohol $^3/_4$ Stunden bei 150—160° im geschlossenen Rohr, so wird es gespalten. Beim Aufblasen des erkalteten Rohres entweicht Kohlensäure. Die schwach rotbräunliche Reaktionsflüssigkeit gibt bei langsamem Eindunsten derbe weiße, glasglänzende Kriställchen, verunreinigt mit einem rötlichen Harz. Leider ist es mir nicht gelungen, beim Umkristallisieren aus Alkohol sowie aus Benzol die Substanz rein zu erhalten, sie schien vielmehr immer mehr zu verharzen, und so wurde eine weitere Prüfung des Körpers als aussichtslos aufgegeben.

Beim Kochen der Pikrolicheninsäure mit verdünnter Kalilauge erhält man eine intensiv weinrote Lösung. Nach Zusatz von Salzsäure zu dem erkalteten Reaktionsgemisch scheidet sich ein roter Körper ab, der von Äther aufgenommen wird und beim Verdunsten als rote harzige Masse zurückbleibt. Mit Chlorkalk wird sie purpurrot.

Gehalt: Zopf fand in der Flechte 3% Pikrolicheninsäure.

Wenn Hesse loc. cit. nichts von diesem Stoffe erhielt, so liegt das daran, daß er hauptsächlich mit einer anderen Flechte arbeitete, die er fälschlich als *Variolaria amara* ansprach. Er hat denn auch nach anfänglichem energischen Protest (XIII, 479) das verklausulierte Zugeständnis machen müssen (XIV, 552), daß er mit *Pertusaria communis β variolosa* var. *discoidea* Pers. arbeitete.

Leprarin (Zopf 1896).

Lit.: Zopf VII, 290; VIII, 310; XIII, 318—322. Kassner I, 45.

Syn.: Lepрariasäure Hesse XVI, 69.

Vorkommen: In *Lepraria latebrarum* Ach. nach Zopf, was Hesse XI, 543ff. erst leugnete, später XVI, 69 zugeben mußte.

Darstellung: Man kocht die gepulverte Flechte wiederholt mit Chloroform aus, engt die Lösung durch Abdestillieren ein bis auf ein Volum, was etwa dem verwendeten Flechtenvolum entspricht, und läßt auskristallisieren. Es scheidet sich die schwerer lösliche Roccellsäure zuerst aus, während Leprarin in Lösung bleibt und beim Abdestillieren des Chloroforms reichlich ausfällt. Um Reste von Roccellsäure sowie grüne Schmieren zu entfernen, wäscht man mit kaltem absoluten Alkohol und vollendet die Reinigung durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem absoluten Alkohol.

Eigenschaften: Aus Chloroform kristallisiert die Substanz in kleinen Täfelchen, welche zunächst glasglänzend sind, aber bei längerem Liegen an der Luft oder beim Erwärmen auf dem Wasserbade blind werden, indem sie Kristallchloroform verlieren.

Die Elementaranalyse eines über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrockneten, bei 155° schmelzenden Präparates führte Zopf zu der Formel $C_{19}H_{18}O_9$ [1]):

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_{19}H_{18}O_9$	I	II	Mittel
C	58,43	58,56	58,30	58,43
H	4,64	4,53	4,71	4,62

Kassner I, 46 zeigte, daß Leprarin beim Umkristallisieren aus Chloroform ein Molekül hiervon aufnimmt, entsprechend der Formel $C_{19}H_{18}O_9 \cdot CHCl_3$

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_9 . CHCl_3$:	Gefunden:
Cl = 21,06	21,35

In Wasser so gut wie unlöslich, wird die Substanz von kaltem absoluten Alkohol schwer, von kochendem leicht, von kaltem Äther sehr schwer, von kochendem schwer, von kaltem Benzol äußerst schwer; auch von kochendem noch recht

[1]) nicht $C_{21}H_{20}O_{10}$, wie ich infolge eines Rechenfehlers in Annalen d. Ch. **313**, 320 angab.

schwer, von Chloroform dagegen wie von Eisessig schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht, in der Wärme sehr reichlich gelöst.

Trotz der Unlöslichkeit in Wasser schmeckt das Leprarin beim Kauen stark bitter.

Verdünnte Ätzalkalien lösen nicht und färben gelb. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid rot bis rotbraun.

Wird Leprarin mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 übergossen, so färbt es sich nach Hesse XVI, 70 blau, indem sich Jod teils frei abscheidet, teils mit dem Leprarin verbindet.

Salze.

Das Kaliumsalz wird nach Hesse XVI, 67 erhalten, indem man die ätherische Lösung mit wässrigem Kaliumbikarbonat wäscht. In kaltem Wasser ist es schwer löslich.

Spaltungsprodukte.

Nach Hesse XVI, 69 läßt sich durch Behandlung des Leprarins mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisl eine Methoxylgruppe abspalten. Gleichzeitig entsteht eine Säure, die er Norleprariasäure nannte. Er zog sie aus dem Reaktionsgemisch mit Äther aus, behandelte diesen mit Natriumbisulfit und destillierte ihn darauf ab. Die erhaltene farblose Kristallmasse wurde aus Eisessig umkristallisiert.

Die Säure schmilzt bei 215°. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird mit Eisenchlorid purpurn. In Natronlauge und Ammoniak löst sich der Körper ohne Färbung und läßt sich durch Salzsäure in weißen Flocken ausfällen. In kaltem Benzol und Chloroform schwer, in heißem leicht löslich.[1])

Ester.

1. Methylester (Leprarinin): Es wird nach Zopf XIII, 320 durch Kochen von Leprarin mit salzsaurem Methylalkohol erhalten. Farbloser Bitterstoff, bei 135° schmelzend, aus Alkohol in breiten Täfelchen zu erhalten, in kaltem Methyl-

[1]) Im Schmelzpunkt, dem Verhalten zu Eisenchlorid und Alkalien zeigt die Säure Übereinstimmung mit Squamatsäure.

und Äthalkohol schwer, in heißem leicht, in kochendem Äther schwer, in Ätzalkalien unlöslich. Die alkoholische Lösung rötet Lakmus und wird durch Spuren von Eisenchlorid weinrot.

2. Äthylester (Lepraridin): Es wird nach Zopf XIII, 321 durch Kochen von Leprarin mit salzsaurem Äthylalkohol erhalten. Farbloser Bitterstoff bei 121—122° schmelzend, aus Alkohol in breiten Blättchen zu erhalten, in kochendem Äther schwer, in kaltem Alkohol und kaltem Chloroform wenig reichlich, in kaltem Benzol schwer, in kochendem mäßig reichlich, in heißem Alkohol und Chloroform ziemlich reichlich löslich, unlöslich in Ätzalkalien, die aber gelb färben. Die alkoholische Lösung rötet Lakmus und wird durch Spuren von Eisenchlorid rot.

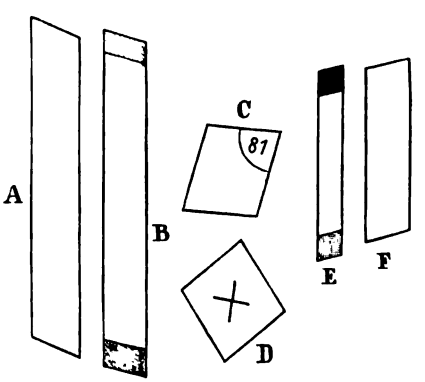
3. Propylester (Lepralin): Von Zopf XIII, 321 durch Kochen von Leprarin mit salzsaurem Propylalkohol erhalten, bei etwa 100° schmelzend, in heißem Alkohol und Äther leicht löslich, in kaltem weniger leicht.

Hirtellsäure (Zopf).

Lit.: Zopf XVIII, 352—353; XIX, 79—81.

Vorkommen: Zuerst in *Usnea hirta* (L.) gefunden (daher der Name) dann in *U. florida* (L.), *U. dasypoga* (Ach.), *Hypogymnia obscurata* (Ach.) Bitt.

Fig. 41.



Prismen und Platten von Hirtellsäure, 540fach. *A* Prisma von der Breitseite, *B* von der Schmalseite, *C* und *D* breite dünne Platten von Rhombenform. Das Kreuz bezeichnet die den Diagonalen entsprechenden Auslöschungsrichtungen. *E* Prisma von der Schmalseite, *F* ein solches von der Breitseite. Nach Zopf.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Benzol aus, um Usninsäure usw. wegzuschaffen, trocknet sie und kocht sie nun mit Aceton aus. Den Destillationsrückstand behandelt man erst mit warmem Äther, dann mit heißem Benzol. Hierauf kristallisiert man ihn aus kochendem Aceton um.

Eigenschaften: Aus Alkohol wie aus Benzol kristallisiert die Säure in winzigen Platten wie in Prismen (Fig. 41).

Unter den Platten finden sich solche, deren Breitseite einen gleichseitigen Rhombus darstellt. Der spitze Winkel desselben beträgt etwa 81°, der stumpfe etwa 99°. Die Auslöschungsrichtungen entsprechen den Diagonalen des Rhombus. Die Prismenformen erscheinen vierseitig und sind an den Enden parallel und schräg abgeschnitten. Die Seitenflächen stehen auf der Breitfläche senkrecht.

Die Säure schmeckt nicht bitter. Bei 210° schmilzt sie unter Gasentwickelung zur braunen Flüssigkeit.

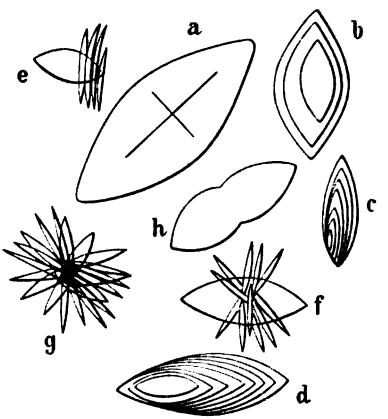
Elementaranalyse: Die bei 115° getrocknete, bei 210° schmelzende Substanz gab bei der Verbrennung folgende Werte:

I. 0,1906 g lieferten 0,3869 CO_2, entspr. 0,10552 C, und 0,0759 H_2O, entspr. 0,008433 H.

II. 0,2001 g lieferten 0,4075 CO_2, entspr. 0,11114 C, und 0,0783 H_2O, entspr. 0,00870 H.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{19}H_{18}O_{10}$	I	II	Mittel	
C 55,30	55,37	55,54	55,45	
H 4,54	4,42	4,34	4,38	

Fig. 42.



Barytsalz, durch Zusammenbringen von Hirtellsäure mit Barytwasser unter Deckglas erhalten, in spindeligen Blättchen kristallisierend. *a* isoliertes Blättchen, das Kreuz bezeichnet die Auslöschungsrichtungen; *b c d* übereinander geschichtete Blättchen; *e f* Blättchen, an die in etwa senkrechter Richtung andere angeschlossen sind; *g* drusenartig vereinigte Blättchen in schräger Lage oder von der hohen Kante gesehen; *h* eine Zwillingsbildung; 540fach. Nach Zopf.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Säure in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig sehr schwer löslich; in kochendem Äther löst sie sich schwer, in kochendem Alkohol und zumal auch Aceton etwas besser, in kochendem Chloroform, Benzol und Eisessig ziemlich schwer.

Wässriges Natriumbikarbonat löst mit gelber Farbe, Natron- oder Kalilauge mit intensiv zitronengelber, konzentrierte Schwefelsäure mit gelber bis gelbroter. Aus letzterer Lösung fallen auf Zusatz von viel Wasser farblose Flocken aus.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmus und wird durch Spuren von Eisenchlorid weinrot.

In Sodalösung gelöst reduziert die Säure Permanganatlösung augenblicklich schon in der Kälte.

Salze.

Beim Zusammenbringen von zertrümmerten Hirtellsäure-Kriställchen mit Barytwasser unter Deckglas entsteht ein zitronengelbes Barytsalz, welches in sehr dünnen, spindelig oder kahnförmig gestalteten winzigen Blättchen kristallisiert, die sich zu Paketen oder auch zu Drusen zusammenlagern können. (Fig. 42.)

Sie sind so charakteristisch, daß man durch sie kleinste Mengen von Hirtellsäure identifizieren kann.

Man kann das Salz auch durch Anreiben der Hirtellsäure mit kleiner Barytwassermenge erhalten. Es zeigt dann mehr goldgelbe Färbung. Daß es sich wirklich um ein Salz der Hirtellsäure selbst und nicht um das Salz eines Zersetzungsproduktes handelt, geht daraus hervor, daß es durch Behandlung mit überschüssiger Salzsäure in die bei 210° schmelzende Hirtellsäure zurückverwandelt wird.

Das Calciumsalz kann man durch Lösen der Hirtellsäure in Ammoniak und Versetzen der Lösung mit Chlorcalciumlösung in Form von Flocken erhalten, die auf dem Filter olivenbräunlich erscheinen.

Sitz. Die Hirtellsäure kommt im Mark obiger Flechten zur Ausscheidung, denn mit Barytwasser wird dieses Gewebe zitronengelb durch Bildung von hirtellsaurem Baryt.

Squamatsäure (Hesse 1900).

Lit.: O. Hesse XIII, 450; Zopf XVI, 72—73; XX, 67.

Vorkommen: Bisher nur in Cladonien nachgewiesen:

Cladonia bellidiflora (Ach.) var. *coccocephala* (Ach.) Wainio. nach Zopf.

„ *squamosa* (Hoffm.) var. *ventricosa* (Schaer.) Hesse XIII, 450; Zopf XX, 67.

„ „ „ „ *frondosa* Nyl. Hesse XVII, 499.

„ „ „ „ *denticollis* (Hoffm.) Flörke; nach Zopf.

„ *glauca* (Flörke). Zopf XVI, 72.

„ *destricta* (Nyl.) Hesse XVIII, 452.

„ *crispata* (Ach.) var. *gracilescens* (Rabenh.) nach Zopf.

Darstellung: Man kocht die gepulverten Flechten wiederholt mit Äther aus und destilliert bis auf einen kleinen Rest

ab, wobei die Säure ausfällt. Die Reinigung wird am besten durch wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig bewerkstelligt, wobei die Säure farblos wird.

Die Angabe Hesses, daß sie in kurzen, vierseitigen „fast würfeligen" Prismen kristallisiere, ist ungenau. Zopf XVI, 72 beobachtete teils niedere Prismen, die von lauter rhombischen Flächen begrenzt sind, teils stark abgestutzte Doppelpyramiden mit rhombischer Grundfläche, teils andere Formen, z. B. breite Blättchen von Rhombengestalt.

Alle diese Formen sind so charakteristisch, daß sie neben anderen Merkmalen ein wesentliches Erkennungsmittel der Säure bilden.

Die Säure schmilzt nach Hesse bei 215°, nach Zopf bei 214—215° unter starker Gasentwickelung zur bräunlichen Flüssigkeit.

In Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform ist sie, selbst beim Kochen, sehr schwer löslich, in heißem Eisessig etwas weniger schwer. Am besten löst nach Zopf immer noch kochendes Aceton.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren purpurn.

Verdünnte Kalilauge löst in der Kälte ohne Gelbfärbung, nach acht Tagen aber fand Zopf die Lösung dunkelrot geworden. Auch die ursprünglich farblose Lösung in Ammoniak sah nach einigen Tagen himbeerrot aus.

Konzentrierte Schwefelsäure löst nach Zopf in der Kälte mit schwach bräunlicher Farbe, beim Erhitzen aber entsteht eine schmutzig-olivengrüne Färbung.

Wird die Säure mit verdünnter Kalilauge gekocht, so entsteht nach Zopf eine rote bis rotbraune Lösung, die nach Zusatz eines Tropfens Chloroform sehr deutlich grün fluoresziert.

Schwach bitteren Geschmack, wie ihn Hesse angibt, hat Zopf beim Kauen der Säure nicht beobachten können.

Die aus Eisessig erhaltene Squamatsäure enthält kein Kristallwasser. Hesse fand bei der Analyse folgende Werte:

	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_9 = C_{18}H_{17}O_8 \cdot OCH_3$:	Gefunden:
C	58,16	58,29
H	5,10	4,93
OCH_3	7,90	7,93

Nach Hesse wird die Säure bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure vollständig zersetzt.

Die frisch bereitete ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbaryum einen weißen flockigen Niederschlag, der nach Hesse XVII, 450 das Baryumsalz darstellt.

Glomellifersäure (Zopf 1899.)

Lit.: Zopf X, 315 (unter Glomelliferin); XV, 50—55.

Vorkommen: In *Parmelia glomellifera* Nyl.

Darstellung: Die gepulverte Flechte wird mit Äther extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Den Rückstand befreit man von grünlichen Chlorophyll- und Harzteilen durch tropfenweises Auswaschen mit Äther und Auskochen mit sehr wenig Benzol, worauf man zur weiteren Reinigung wiederholt aus kochendem Benzol umkristallisiert.

Eigenschaften: Aus Benzol kristallisiert die Säure in feinen kurzen Nädelchen, die sich meist zu kleinen sehr festen Drusen vereinigen. Schmelzpunkt 143—144°. In kaltem Aceton, kaltem starken Alkohol, heißem Äther, kochendem Chloroform, sowie kochendem Benzol reichlich, in kaltem Äther und kaltem Chloroform wenig reichlich, in kaltem Benzol schwer löslich.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid violett.

Verdünnte Kalilauge löst leicht und ohne Gelbfärbung (unter Zersetzung); beim Erwärmen wird die Lösung rötlich und fluoresziert nach Chloroformzusatz grün.

Der ätherischen Lösung läßt sich die Säure durch wässriges Natriumbikarbonat entziehen und fällt auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure aus der Waschflüssigkeit aus.

Chlorkalk färbt die Glomellifersäure nicht rot.

Elementaranalyse: Die aus Benzol erhaltene, auf dem Wasserbade getrocknete Substanz gab bei der von Herrn Dr. P. Rave ausgeführten Verbrennung folgende Werte:

I. 0,1851 g gaben 0,4455 CO_2, entspr. 0,1215 C und 0,1050 H_2O, entspr. 0,011666 H.

II. 0,1994 g gaben 0,4807 CO_2, entspr. 0,1311 C und 0,1117 H_2O, entspr. 0,012411 H.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_6$:	Gefunden: I	II	Mittel
C	65,89	65,64	65,69	65,70
H	6,35	6,34	6,36	6,35

Molekulargewicht:

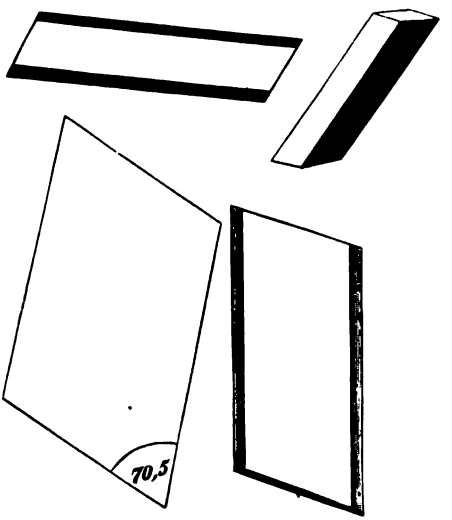
	Substanz	Aceton	t^0	M	Mittel
I	0,4655 g	25,971 g	0,086	353,2	356
II	0,8416 g	25,971 g	0,153	358,8	
	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_6$			346	

Spaltungsprodukte.

Durch bloßes Lösen in kalter verdünnter Kalilauge wird die Glomellifersäure sofort gespalten in Glomellin und einen durch Chlorkalk rot werdenden Körper.

Man erhält beide durch Ausfällen der kalischen Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure, Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren desselben. Löst man das Gemisch in möglichst wenig schwachem heißen Alkohols und läßt die Lösung erkalten, so kristallisiert das Glomellin aus, während der andere Körper in Lösung bleibt und beim allmählichen Eindunsten des Filtrats in Büscheln feiner Nädelchen erhalten wird.

Fig. 43.



Durch schnelles Auskristallisieren aus Alkohol zwischen Objektträger und Deckglas erhaltene Täfelchen des Glomellins, 540fach. Nach Zopf.

Das Glomellin läßt sich durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol reinigen und schmilzt jetzt bei etwa 85°. Aus Alkohol zwischen Objektträger und Deckglas schnell auskristallisiert, erscheint es in breit tafelig ausgebildeten Formen, deren sechs Flächen Rhomben darstellen (Fig. 43). An den breiten Flächen beträgt der spitze Winkel etwa 70,5°.

Bei langsamerem Auskristallisieren aus Alkohol entstehen dicke derbe Prismen, die starken Glasglanz zeigen und sich meist kettenartig aneinander fügen.

In heißem Alkohol ist Glomellin leicht löslich, beim Erkalten der Lösung fällt es größtenteils wieder aus. Kaltes Benzol löst leichter, kalter Äther weniger leicht.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid violett.

In Sodalösung löst sich der Körper nicht, in Kalilauge leicht und ohne Gelbfärbung; in konzentrierter Schwefelsäure ist er anscheinend unlöslich. Durch Chlorkalk wird er nicht gefärbt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,1972 g gaben 0,4801 g CO_2 entsprechend 0,13094 C und 0,1024 g H_2O, entspr. 0,011377 H.

II. 0,1885 g gaben 0,4604 g CO_2 entspr. 0,12556 C und 0,1004 g H_2O, entspr. 0,01156 H.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4$:		Gefunden: I	II	Mittel
C	66,66	66,39	66,61	66,50
H	5,99	5,71	5,92	5,81

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode ergab:

	Substanz:	Aceton:	Δ	M
I	0,3780 g	23,61 g	0,121°	219,1
II	0,7015 g	23,61 g	0,224°	224,7

Berechnet 234.

Der ätherischen Lösung läßt sich das Glomellin durch wässriges Natriumbikarbonat nicht entziehen.

Die zweite Substanz, durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser gereinigt, das sie beim Erkalten ausfallen läßt, stellt feine seidenglänzende Nadeln dar. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als schmale dünne Blättchen. Die Auslöschung liegt schief zur Längsrichtung der Blättchen.[1])

Die Substanz schmilzt bei etwa 141° unter Gasentwickelung. Durch Chlorkalk wird sie violettrot. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in kochendem leicht löslich,

[1]) Sie hat viel Ähnlichkeit mit der Atrarsäure Paternòs, einem Spaltungsprodukt des Atranorins (Atranorsäure).

ebenso in kaltem verdünnten Alkohol, Äther und heißem Benzol. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid violett.

Gehalt: Auf Granit gewachsenes Material der *P. glomellifera* lieferte 1,6 % Glomellifersäure.

Sitz: Die Abscheidung der Glomellifersäure erfolgt im Mark, das sich daher nach vorheriger Behandlung mit Kalilauge durch Chlorkalk rötlich färbt; doch ist diese Reaktion unsicher, weil schnell vorübergehend.

Thamnolsäure (Zopf 1893).

Lit.: Zopf III, XVI, 70. 71; XVIII, 335. Hesse IX, 465; XIII, 441. 447; XIV, 536; XVIII, 334.

Vorkommen: In folgenden Cladoniaceen:

Thamnolia vermicularis (Sw.) nach Zopf III.
Cladonia uncialis (L.) Web. nach „ XVI, 71.
„ *strepsilis* (Ach.) Zopf XVIII, 335.
„ *macilenta* Hoffm. var. *styracella* (Ach.) Zopf.
„ *Floerkeana* (Fr.) sollte nach Hesse XIII, 447 Thamnolsäure enthalten, was jedoch nach Zopf unrichtig ist.
„ *digitata* Schaer. nach Zopf.

Darstellung: Man kocht die Flechten mit viel Aceton aus, engt die Lösung bis auf ein Volum ein, welches dem der angewandten Flechtenmasse entspricht und läßt 24 Stunden stehen. Das sich hierbei abscheidende Wachs wird abfiltriert. Hierauf engt man durch Abdestillieren bis auf einen geringen Rest ein und läßt allmählich auskristallisieren. Die Kristallmasse wird von den dunklen Schmieren durch Auswaschen mit kaltem absoluten Alkohol befreit, dann mit Benzol ausgekocht, um Usninsäure und eventuell andere benzollösliche Körper zu entfernen, worauf man schließlich aus Eisessig umkristallisiert.

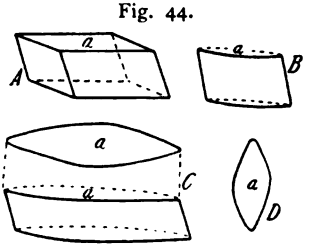
Eigenschaften: Die aus Eisessig durch sehr langsames Auskristallisieren erhaltenen Kristalle sind immer noch am besten ausgebildet. Sie stellen mikroskopisch kleine niedere Prismen mit rhombischer Grundfläche dar, deren Seitenflächen gleichfalls rhombische Form haben (Fig. 44 *A*). Doch kommt es sehr häufig vor, daß die Seitenflächen mehr oder minder stark gewölbt sind, mithin die Basis (*a* in Fig. 44

B C D) nicht von geraden, sondern von gebogenen Linien begrenzt wird und daher mehr spindeligen Umriß zeigt.

Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 212°.

In kaltem Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Aceton und Eisessig schwer, in kaltem Äther, Benzol, Chloroform sehr schwer, in heißem Methyl- und Äthylalkohol sowie in kochendem Eisessig etwas besser, aber noch keineswegs leicht löslich, in Wasser sowie in Petroläther unlöslich. Kali- und Natronlauge, Ammoniak, wässriges kohlensaures oder doppeltkohlensaures Kali und Natron lösen mit gelbgrüner bis rein gelber Farbe, die Ätzalkalien sehr leicht, die kohlensauren weniger leicht. Barytwasser wie Chlorkalklösung färben weder noch lösen sie.

Fig. 44.



Kristalle von Thamnolsäure, durch langsames Auskristallisieren aus Eisessig erhalten, stark vergrößert.

In konzentrierter Schwefelsäure ist die Substanz mit intensiv zitronengelber Farbe löslich.

Die alkoholische Lösung rötet deutlich Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchloridlösung schön violett bis violettbraun, durch mehr Eisenchlorid dunkelrotbraun.

Hesse XIII, 441 fand als Formel $C_{20}H_{18}O_{11} = C_{19}H_{15}O_{10} \cdot OCH_3$.

	Berechnet:	Gefunden:			
C	55,29	55,04	54,85	55,07	—
H	4,14	4,61	4,24	4,17	—
OCH_3	7,14	—	—	—	7,08%

Salze.

Das Barytsalz wird nach Hesse IX, 467 in Form eines gelben Niederschlages erhalten, wenn man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryumlösung versetzt. Es ist in Wasser löslich.

Spaltungsprodukte.

1. Wird Thamnolsäure mit der vierfachen Menge von Barythydrat und der erforderlichen Quantität Wasser gekocht, so spaltet sie sich in Thamnolinsäure, Methylalkohol und Kohlensäure (Hesse). Es scheidet sich hierbei kohlensaurer Baryt ab, während die Thamnolinsäure gelöst bleibt

und nach Übersättigung der basischen Lösung mit Salzsäure durch Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren in Form von langen farblosen Nadeln erhalten wird, welche durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol zu reinigen sind.

Die Thamnolinsäure kristallisiert nach Hesse wasserfrei und schmilzt bei 163°.

Hesse XIV, 536 fand als Formel $C_{16}H_{20}O_7$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,22	58,86
H	6,23	5,91

Die Zersetzung der Thamnolsäure durch kochendes Barytwasser in Thamnolinsäure, Methylalkohol und Kohlensäure erfolgt nach Hesse nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{16}O_{11} + 3H_2O = C_{16}H_{20}O_7 + CH_4O + 3CO_2.$$

2. Wird Thamnolsäure mit etwa dem dreifachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure drei Stunden bei 50—60° behandelt, so entsteht nach Zopf XVI, 70 Thamnoliin. Das tiefbraune Reaktionsgemisch wird tropfenweis in viel Wasser eingetragen und das niederfallende, auf dem Filter gewaschen kaffeebraun erscheinende Produkt aus kochendem Alkohol umkristallisiert und so als mikrokristallinische kupferrotbraune Masse erhalten. Das Thamnoliin löst sich in kochendem Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig mit etwa ungarweinartiger, in Äther und kochendem Benzol ist es mit gelber Farbe sehr schwer löslich, mit Ammoniak gibt es eine weinrote, mit Sodalösung eine rotbraune Lösung. Aus den kalischen Lösungen wird es durch Salzsäure in rotbraunen Flocken gefällt. Durch Einleiten von Kohlensäure in die mit Soda erhaltene Lösung ließ es sich nicht ausfällen.

3. Erwärmt man die Lösung der Thamnolsäure in Kalilauge, so geht die gelbgrüne Färbung der Lösung ins mehr Rötliche über und wird nach Zusatz eines Tropfens Chloroform rotgelb mit deutlich grüner Fluoreszenz, ein Zeichen, daß ein Orcin-ähnlicher Körper entstanden ist.

Sitz. Die Thamnolsäure hat ihren Sitz in der Rinde der betreffenden Flechten, die demgemäß mit Kalilauge intensiv gelb wird.

Physodsäure (Hesse).

Lit.: O. Hesse VII, 1987; X, 416. Zopf VII, 288; IX. 350; XVII, 104. 106. 108. 110.

Synonym: Physodalin Zopf IX, 350.

Vorkommen: In

Parmelia (Hypogymnia) physodes (L.) f. *labrosa* (Ach.) Zopf IX, 350; VII, 288. Hesse X, 416.[1])

Pseudevernia furfuracea (L.) Zopf XVII, 104.

„ *isidiophora* Zopf „ XVII, 106.

„ *ceratea* (Ach.) „ XVII, 108.

„ *soralifera* (Bitter) „ XVII, 110.

Darstellung: Man zieht *P. physodes* mit kochendem Äther aus. Beim Erkalten des Auszuges fällt Atranorsäure und Physodalsäure aus. Die Mutterlauge wird mit wässrigem Kaliumbikarbonat ausgeschüttelt, abgetrennt und nach Übersättigen mit Salzsäure mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Letzteren erhält man ein Gemisch von Physodalsäure (Caprarsäure) und Physodsäure, dem die Physodsäure durch Strontianwasser oder Kalkwasser entzogen werden kann, um nun durch Übersättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther gewonnen zu werden. Beim Abdestillieren desselben bleibt ein bräunliches Öl, aus welchem die Physodsäure auskristallisiert.

Die Reinigung geschieht nach Hesse zunächst durch Lösen in heißem Eisessig und Hinzufügen von heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung, sodann durch Umkristallisieren aus verdünntem heißen Alkohol.

Eigenschaften: Die Säure bildet winzige farblose Nädelchen, welche nicht bitter schmecken, in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich sind und nach Zopf bei 200—202°, nach Hesse bei 190—192° unter Gasentwickelung schmelzen. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid nach Zopf violett, nach Hesse blauschwarz bis grünschwarz.

In verdünnten Ätzalkalien sowie in einfach- und doppeltkohlensauren Alkalien löst sich die Säure leicht, in ersteren unter alsbaldiger Verfärbung ins Dunkelbraune, in letzteren

---

[1]) Die Angabe von Zopf IX, 350, wonach die Physodsäure in *Menegazzia pertusa* (Schranck) vorkomme, beruht auf einer Verwechselung mit *Hypogymnia physodes* (L.).

unter weniger schneller Verfärbung. Beim Vermischen der Säure mit überschüssigem Barytwasser färbt sich letzteres sofort gelb und läßt eine graugelbe flockige Masse fallen, welche aus physodsaurem Baryum besteht.

Salze: Die Physodsäure besitzt zwar saure Reaktion, vermag aber nach Hesse die Alkalien nicht zu neutralisieren. Das Baryumsalz, durch Fällen der frisch bereiteten konzentrierten Lösung der Säure in möglichst wenig Ammoniak mit Chlorbaryum erhalten, stellt einen blaßgelben flockigen Niederschlag dar, dessen Farbe beim Waschen mit Wasser dunkel wird, während ein größerer Teil des Salzes sich mit gelber Farbe löst. Hesse hat in analoger Weise das Silbersalz als blaßgelben, amorphen, flockigen, schnell schwarzbraun werdenden Niederschlag erhalten, sowie auch das Bleisalz, das anfänglich weiß, beim Waschen mit Wasser fleischfarben und beim Trocknen an der Luft braun wurde.

Elementaranalyse: Die aus verdünntem Alkohol gewonnene, bei 100° getrocknete, bei 190—192° schmelzende Substanz aus *Parmelia physodes* gab nach Hesse X, 417 folgende Werte:

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_6$:		Gefunden:	
C	67,03	66,66	66,85
H	6,14	6,19	6,56

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode mit Eisessig ergab Hesse M = 370. Obige Formel verlangt 358.

Bei der Analyse eines wie oben erhaltenen Präparates aus Fichten bewohnender *P. physodes f. labrosa*, das ich erst durch Auskochen mit Benzol, dann durch Umkristallisieren aus 3 Teilen Benzol und 1 Teil Alkohol und endlich durch noch viermaliges Umkristallisieren aus heißem Eisessig aufs Sorgfältigste gereinigt hatte (Schmelzpunkt 201—202°), wurden folgende Werte erhalten.

I. 0,2434 g gaben 0,5935 g CO_2, entsprechend 0,16186 C und 0,1305 g H_2O, entsprechend 0,0145 H.

II. 0,1698 g gaben 0,4139 g CO_2, entsprechend 0,11289 C und 0,0954 g H_2O, entsprechend 0,0106 H.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_6$:		Gefunden:		
		I	II	Mittel
C	67,03	66,50	66,48	66,49
H	6,14	5,95	6,24	6,09

Diese Werte stimmen mit den Hesse'schen bezüglich der C- und H-Prozente annähernd überein.

Acetylprodukt: Wird die Physodsäure bei 85° eine Stunde lang mit einem Überschusse von Essigsäureanhydrid behandelt und dem Reaktionsgemisch etwas Wasser zugesetzt, so scheiden sich nach Hesse weiße Nadeln von Diacetylphysodsäure aus, die in Äther und Alkohol sehr leicht löslich sind. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Der Schmelzpunkt liegt bei 158°. Die Lösungen in Alkalien sind farblos.

Zersetzungsprodukte: Wird die Physodsäure anhaltend mit Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform oder Eisessig gekocht, so verwandelt sie sich nach Hesse in eine amorphe Modifikation, die sich aus ihren Lösungen in Äther, Aceton und Alkohol amorph und nach Umständen bräunlich gefärbt abscheidet. Sie soll auch schon bei der Darstellung der Physodsäure aus der Flechte erhalten werden. Die alkoholische Lösung der amorphen Säure rötet Lakmuspapier, färbt sich mit wenig Eisenchlorid blaugrün bis grünschwarz und gibt mit wenig Chlorkalklösung eine rote Färbung. Die Lösungen in Alkalien gehen vom Gelb leicht ins Dunkelbraune über. Der Schmelzpunkt konnte nicht sicher bestimmt werden.

Beim Kochen der Physodsäure mit der vierfachen Menge von Barythydrat und Wasser entsteht nach Hesse weder Orcin noch β-Orcin, wohl aber Kohlensäure und ein dunkelgefärbtes Zersetzungsprodukt.

Coccinsäure (Hesse 1902).

Lit.: O. Hesse XV, 558.

Vorkommen: Nach Hesse in *Haematomma coccineum* var. *abortivum* Hepp (von Zahlbruckner und Fünfstück bestimmt).

Darstellung: Hesse zog die Flechte mit heißem Äther aus; beim Erkalten fiel reichlich eine Kristallmasse aus, die abfiltriert wurde. Die Mutterlauge entsäuerte Hesse mit Kaliumbikarbonatlösung und fällte letztere mit überschüssiger Salzsäure aus. Das Ganze wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Hierbei kristallisierte die Säure in Nädelchen aus. Die Reinigung geschah durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig.

Eigenschaften: Aus Eisessig feine weiße Nädelchen, schwer löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Eisessig, schwer in Alkohol wie Äther löslich.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchlorid blau, durch Chlorkalk nicht gefärbt.

In Natriumkarbonat ist die Säure leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Färbung, bei Erwärmen wird die Lösung grünlich, dann grünlich-violett.

Schmilzt bei 262–264° unter Gasentwickelung und Bräunung, nachdem von 250° an schon Verfärbung eintritt.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_{10}$:		Gefunden:
C	58,85	58,88
H	3,77	3,56

Ocellatsäure (Hesse 1901).

Lit.: Hesse XIV, 551.

Vorkommen: In *Pertusaria corallina* (Ach.)

Darstellung: Hesse kochte die Flechte mit Äther aus, wusch den Auszug mit Kaliumbikarbonatlösung, die sich hierbei rotbraun färbte und fällte die Waschflüssigkeit schnell mit Salzsäure aus. Die Fällung wurde mit Äther aufgenommen und dieser abdestilliert. Die so erhaltene Ocellatsäure wurde durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig gereinigt. Sie stellte nun weiße mikroskopische Kristallaggregate dar, die kein Kristallwasser enthielten.

Hesse fand für die Ocellatsäure die Formel $C_{21}H_{18}O_{12}$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	54,56	54,75	54,56
H	3,89	4,08	3,92
OCH_3	6,71	6,95	—

Die Säure schmilzt bei 208° unter starker Gasentwickelung.

In Alkohol ist sie bei gewöhnlicher Temperatur kaum löslich, desgleichen in Äther, in heißem Alkohol und heißem Eisessig löst sie sich ziemlich schwer. Die alkoholische Lösung rötet Lakmus und färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett.

Wird die Säure mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt, so entbindet sie Jodmethyl, liefert aber weder Orcin noch eine diesem ähnliche Verbindung.

In Kalilauge, Sodalösung, Kaliumbikarbonatlösung löst sich die Ocellatsäure leicht und wird durch Salzsäure aus diesen Lösungen in weißen Flocken gefällt.

Kaliumsalz. Es wird erhalten, wenn man die Säure in Kalilauge löst, und scheidet sich nach kurzer Zeit in farblosen Nadeln aus.

Variolarsäure (Zopf 1901).

Lit.: Zopf XV, 42. Hesse XV, 561 unter Ochrolechiasäure! XVIII, 155.

Vorkommen: In *Pertusaria (Variolaria) lactea* Nyl. nach Zopf XV, 41; in *Ochrolechia parella* var. *pallescens* (L.) nach Hesse XV, 561 und XVIII, 155.

Darstellung: Aus ersterer Flechte gewann Zopf die Säure, indem er den ätherischen Auszug der Flechte abdestillierte und die Kristallmasse wiederholt mit warmem Alkohol behandelte, der Lecanorsäure wegnimmt, während Variolarsäure zurückblieb. Sie wurde durch Umkristallisieren aus Äther vollständig gereinigt.

Eigenschaften: Die Säure schmilzt nach Zopf bei etwa 283° unter Gasentwickelung zur tiefbraunen Flüssigkeit, nachdem sie sich von etwa 265° ab allmählich ins Rotbraune verfärbt hat.

Aus Äther kristallisiert sie in feinen kurzen Nädelchen, die sich zu Büscheln oder Rosetten von Atlasglanz vereinigen. Am schönsten sind die aus der Mutterlauge erhaltenen Gruppen.

Äther, Chloroform und Benzol lösen selbst beim Kochen äußerst schwer, kalter absoluter Alkohol löst sehr schwer, kochender schwer; aus der alkoholischen Lösung fällt die Säure nach Zusatz von Wasser in Form einer Gallert aus, die sich alsbald in mikroskopisch feine haarartige Nädelchen umsetzt.

In Kali-, resp. Natronlauge, sowie in Ammoniak- und Sodalösung ist die Säure leicht und ohne Gelbfärbung löslich und wird selbst von wässrigem Natriumbikarbonat, wenn auch schwer, gelöst.

Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist farblos und wird erst beim Erhitzen gelb, dann sherryfarben.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmus und wird durch sehr wenig Eisenchloridlösung rein violett.

Durch Chlorkalk färbt sich die Säure weder rot noch gelb.

Beim Lösen in kaltem Ammoniak erfährt sie keine Veränderung und kann daher durch überschüssige Salzsäure aus der Lösung gefällt werden, was sich durch Prüfung des Schmelzpunktes feststellen ließ.

Elementaranalyse: Die bei 100° getrocknete Säure lieferte Hesse XVIII, 155 folgende Werte:

	Berechnet für $C_{22} H_{14} O_9$:	Gefunden:
C	62,53	62,54
H	3,35	3,64

Eine Molekulargewichtsbestimmung hat Hesse nicht vorgenommen.

Salze.

Das Kalksalz erhielt Zopf, indem er die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalciumlösung versetzte, in farblosen Nädelchen.

Spaltungsprodukte.

1. Beim Lösen in kalter verdünnter Kalilauge wird die Säure unter Kohlensäure-Entwickelung zersetzt. Mit überschüssiger Salzsäure erhält man in der Reaktionsflüssigkeit keine Fällung, höchstens schwache Trübung.

Schüttelt man die saure Reaktionsflüssigkeit mit Äther aus, so geht in diesen ein Stoff hinein, der beim Eindunsten der Lösung in kleinen, derben, glasglänzenden, farblosen Prismen und Platten kristallisiert.

Nach vorherigem Sintern schmolz er bei etwa 252° zur braunen Flüssigkeit.

In heißem Wasser wenig, in heißem Alkohol gut löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridspuren violett.

Mit Chlorkalk gibt er eine auffällig orangerote Färbung (keine blutrote).

Bringt man Kriställchen der Variolarsäure unter dem Deckglas mit einer kleinen Menge starker Kali- oder Natronlauge zusammen, so entsteht sofort eine in Büscheln haarartiger Nadeln auftretende Verbindung (Alkalisalz des oben genannten Zersetzungsprodukts?).

2. Wird Variolarsäure in verdünnter Kalilauge gelöst und diese Lösung 10 Minuten stehen gelassen, so entsteht nach Hesse XVIII, 156 Ochrinsäure, welche man durch Salzsäure aus der kalischen Lösung ausfällen und durch Ausschütteln mit Äther erhalten kann. Ob diese Säure identisch ist mit dem von Zopf durch Lösen der Variolarsäure in verdünnter Kalilauge erhaltenen Produkt, bleibt noch festzustellen.

Die Ochrinsäure kristallisiert aus Äther in kurzen, zu Rosetten angeordneten Prismen und schmilzt bei 230° unter starker Kohlensäureentwickelung. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, ziemlich leicht in Äther. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett, mit Chlorkalklösung gelb, dann farblos. Verdünnte Kalilauge löst leicht. Durch Salzsäure wird aus der Lösung unveränderte Ochrinsäure gefällt. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, färbt sich Ochrinsäure unter Zersetzung erst gelb, dann dunkelbraun.

3. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisl erhielt Hesse kein Methoxyl.

Uncinatsäure (Hesse 1900).

Lit.: Hesse XIII, 449.

Vorkommen: In *Cladonia uncinata* (Hoffm.)

Darstellung: Man zieht die Flechte mit kochendem Äther aus. Beim Erkalten scheidet sich die Säure reichlich ab. Wäscht man das Filtrat mit Kaliumbikarbonatlösung, so geht noch eine kleine Menge in Lösung und kann durch Salzsäure ausgefällt werden. Nachdem die Fällung zur Entfernung einer bräunlichen Verunreinigung mit wenig kaltem Alkohol abgespült ist, vereinigt man sie mit der obigen Masse und kristallisiert nun aus kochendem Alkohol um.

Eigenschaften: Weißes Pulver, das unter dem Mikroskop aus gestreckten vierseitigen Doppelpyramiden besteht. Bei 212° schmilzt die Säure unter Schäumen. In Äther, Chloroform, Eisessig und kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol besser löslich.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid purpurn.

Die Lösungen in verdünnter Kalilauge wie Ammoniak

sind anfangs farblos, werden aber nach einigen Stunden rötlich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelblicher Farbe. Nach Eintragen der Lösung in Wasser scheiden sich farblose Flocken der anscheinend unveränderten Säure ab.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Berechnet für $C_{23}H_{28}O_9$:		Gefunden:
C	61,60	61,58
H	6,25	6,20

Die Säure enthält kein Kristallwasser. Sie schmeckt nicht bitter, sondern kratzend. Das Kaliumsalz stellt kleine weiße, in Kaliumbikarbonat schwer lösliche Nadeln dar; ebenso das Ammoniaksalz. Die wässrige Lösung desselben gibt mit Chlorbaryum einen weißen amorphen Niederschlag.

Lobarsäure (Knop 1872).

Syn.: Usnetinsäure Hesse 1877. Stereocaulsäure Zopf II, 57; VII, 228.

Lit.: Knop II; O. Hesse IIa, 1327; XIII, 459. 475; XVI, 25. Zopf II, 57—58; VII, 228. 272. 277. 283; X, 300. 313; XIV, 133—136.

Vorkommen:

Parmeliaceen:
- *Parmelia omphalodes* (L.) (= *Lobaria adusta* Hoffm.) Knop II; Zopf X, 314; XIV, 133—136.
- „ *aleurites* Ach. Zopf VII, 284.
- „ *saxatilis* (L.) „ VII, 277.
- „ „ var. *panniformis* Hesse XIII, 459.

Lecanoreen:
- *Lecanora badia* (Pers.) Zopf VII, 273.

Stereocauleen:
- *Stereocaulon alpinum* Laurer, Zopf II, 57; VII, 228; XIX, 75. Hesse XVI, 25.
- „ *pileatum* Ach. Zopf X, 301.

Calyciaceen:
- *Lepraria chlorina* Ach. Zopf II, 58.

Darstellung: Knop II zog die *Parmelia* (*Lobaria*) *omphalodes* mit Äther aus, destillierte den größten Teil des Lösungsmittels ab, ließ den Rest an der Luft verdunsten und zog den Rückstand mit kochendem Alkohol aus. Beim Verdunsten der Lösung, der etwas Benzol zugesetzt wurde, kristallisierte die Lobarsäure in charakteristischen warzenförmigen Aggre-

gaten aus. Durch mehrmalige Wiederholung der Operation wurde die Substanz völlig farblos erhalten.

Aus *Stereocaulon alpinum* gewann Zopf VII, 228 die Säure durch Auskochen mit Äther. Von den vereinigten Auszügen wird das Lösungsmittel fast vollständig abdestilliert. Hierbei kristallisiert ein Gemisch von Atranorsäure und Lobarsäure aus, welches durch Absaugen an der Wasserluftpumpe von der dunklen, Harz und Chlorophyll enthaltenden Mutterlauge befreit und mit ein paar Tropfen Äther ausgewaschen wird. Indem man das Gemisch mit nicht viel kochendem Alkohol behandelt, geht die Lobarsäure in Lösung, während die darin sehr schwer lösliche Atranorsäure zurückbleibt. Aus jener Lösung kristallisiert die Lobarsäure nach dem Einengen in weißen Nädelchen, die zu zierlichen halbkugeligen Polstern vereinigt sind. Die Reinigung geschieht durch mehrmaliges Umkristallisieren aus kochendem Alkohol.

Eigenschaften: Aus Alkohol wie aus Äther umkristallisiert, stellt die Säure feine kurze, farblose Nädelchen dar, die unter dem Mikroskop als kurze stumpfe, glasglänzende Prismen erscheinen und beim Kreuzen der Nikols schönes Farbenspiel zeigen. Bei langsamem Auskristallisieren aus Alkohol halbkugelige Aggregate kurzer Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 192—193°.

In Wasser wie auch in Petroläther ist die Säure unlöslich; von kaltem Alkohol, Äther, Benzol oder Chloroform wird sie sehr schwer, von heißem Äther und Benzol etwas weniger schwer, von heißem Chloroform ziemlich leicht, von kochendem Alkohol wie von kochendem Eisessig leicht und reichlich gelöst.

Ätzkali, Ätznatron und Ammoniak lösen schon in der Kälte leicht, aber nur die beiden ersteren mit gelber Farbe. kohlensaures Natron löst in der Kälte schwer und nur bei starker Verdünnung, übrigens stets ohne Gelbfärbung, bei weniger starker Verdünnung läßt es die Säure bloß aufquellen.

Die Lobarsäure zeigt deutlichen Säurecharakter, denn die alkoholische Lösung färbt sich mit Lakmus ausgesprochen rot, und aus der Lösung in kohlensaurem Natron wird die Substanz auch durch stundenlanges Einleiten von Kohlensäure nicht gefällt. Erst Essigsäure bewirkt eine Ausfällung.

Mit Spuren von Eisenchlorid nimmt die alkoholische Lösung violette Färbung an. Chlorkalk ruft keine Rotfärbung hervor.

Zusammensetzung: Die von Hesse IIa und XIII, 460 und von Zopf VII, 229 erhaltenen Analysenwerte lauten.

	Berechnet für $C_{24}H_{26}O_8$:	Gefunden: Hesse		Zopf
		Usnea sp.	*Parm. saxat.*	*Stereoc. alpinum*
C	65,18	65,08	65,40	65,30
H	5,88	5,88	6,00	6,06
OCH_3	7,00	—	6,32	—

Die Titration mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge seitens Hesse XIII, 460 ergab für M = 435; obige Formel verlangt 442.

Spaltungsprodukte.

1. Wird Lobarsäure mit 4 Teilen Barythydrat und der nötigen Menge Wasser gekocht, so scheidet sich nach Hesse XIII, 460 Kohlensäure ab, welche sich mit dem Baryt verbindet, und in der Lösung hat man zwei andere Spaltungsprodukte, das Lobariol (Usnetol Hesse) und einen dritten Körper. Man gewinnt beide, indem man das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausschüttelt.

Nimmt man den beim Abdestillieren des Äthers erhaltenen Rückstand mit wässrigem Kaliumbikarbonat auf, so geht Lobariol in Lösung, während der andere Körper ungelöst bleibt. Man trennt durch Filtration. Die Lösung in Kaliumbikarbonat wird mit Salzsäure übersättigt, wobei das Lobariol in feinen Nädelchen ausfällt. Durch Wiederholung dieser Vornahme erhält man den Körper rein und vom Schmelzpunkt 166°.

Er löst sich leicht in Äther und Alkohol, in doppeltkohlensaurem Kalium und Barytwasser. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit Eisenchloridspuren keine Färbung. Mit Chlorkalklösung wird er blauviolett.

Die Analyse Hesses ergab folgende Werte:

Berechnet für $C_{22}H_{28}O_7$:		Gefunden:
C	66,34	66,01
H	6,73	6,96

Die zweite Substanz löst sich leicht in Äther und bleibt beim Verdunsten desselben in weißen Nadeln zurück. In doppeltkohlensaurem Kalium ist sie unlöslich, in Barytwasser löslich. Sie wurde nur in höchst geringer Menge erhalten.

2. Kocht man Lobarsäure mit überschüssiger verdünnter Kalilauge, so erhält man nach Zopf VII, 230 eine rot werdende Lösung, die nach Zusatz eines Tropfens Chloroform grün fluoresziert. Es muß also durch die Einwirkung des Alkalis ein Körper abgespalten werden, der mit Orcin oder mit Betaorcin identisch oder doch verwandt ist.

3. Wird Lobarsäure mit Essigsäureanhydrid $^3/_4$ Stunden am Rückflußkühler gekocht, so entsteht nach Zopf VII, 230 eine farblose Verbindung (Acetylverbindung?), die beim Verdunsten der Lösung in Nädelchen kristallisiert. Von einem nebenbei entstandenen farblosen Harz durch mehrfaches Umkristallisieren aus kochendem Alkohol gereinigt, schmilzt sie bei 186—187°.

Evernursäure (Hesse 1901).

Lit.: O. Hesse XIV, 534—535; XVI, 19—23.

Vorkommen: In einer *Evernia,* die von Hesse fälschlich als *E. furfuracea* (L.) bezeichnet wurde.

Darstellung: Man kocht nach Hesse XIV, 534 die Flechte mit Äther aus, beim Erkalten scheidet sich Atranorin aus, das man abfiltriert. Das Filtrat wird mit Kaliumbikarbonat gewaschen und die Waschflüssigkeit mit Salzsäure ausgefällt. Die Fällung nimmt man mit Äther auf, der beim Abdestillieren Evernursäure in noch sehr unreiner Form gibt. Zur Reinigung löste Hesse in möglichst kleiner Menge heißen Eisessigs. Die beim Erkalten ausfallenden Kristalle wurden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit. Eine abermals mit heißem Eisessig hergestellte Lösung wird mit kleiner Menge heißen Wassers versetzt, worauf sich die Säure rein abscheidet.

Später hat Hesse XVI, 20 ein anderes Reinigungsverfahren eingeschlagen, indem er die beim ersten Auskristallisieren aus Eisessig erhaltenen, von der dunklen Mutterlauge befreiten Kristalle in heißem Benzol löste und zu der Lösung heißes Ligroin bis zur beginnenden Trübung setzte. Beim Erkalten scheidet sich eine pechartige Masse ab, dann eine fremde Säure (Furevernsäure). Die Mutterlauge wird abgesaugt, verdunstet und der Rückstand aus kleiner Menge heißen Eisessigs umkristallisiert, die Säure mit Äther aufgenommen und die mit Tierkohle entfärbte Lösung eindunsten gelassen. Der Rückstand kristallisiert man aus heißem Eisessig um.

Die bei der ersten Darstellungsweise erhaltene bei 100° getrocknete Säure hat Hesse mit folgendem Ergebnis analysiert:

Berechnet für $C_{22}H_{24}O_8$:		Gefunden:
C	63,44	63,22
H	5,82	5,80

Durch Titration der alkoholischen Lösung mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge erhielt Hesse M = 416, eine Zahl, die genau das Molekulargewicht obiger Formel repräsentiert. Später XVI, 20 sagt er aber, daß die Zahl 416 in 452 umgeändert werden müsse, was natürlich zu obiger Formel nicht paßt.

Für die bei der zweiten Darstellungsweise gewonnene ebenfalls bei 100° getrocknete Säure erhielt Hesse XVI, 20 folgende Analysenwerte:

Berechnet für $C_{24}H_{28}O_9$:		Gefunden:
C	62,83	62,93
H	5,72	5,86

Das Molekulargewicht, nach der Siedepunktsmethode bestimmt, betrug im Mittel 452, durch Titration der Säure in alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$n-Kalilauge 461. Die letztgenannte Formel verlangt 458. Hesse hält daher diese für die richtigere.

Eigenschaften: Die Löslichkeitsverhältnisse sind nach Hesse folgende: Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, weniger leicht in Chloroform, kaum in kaltem, besser in heißem Benzol, nicht in Petroläther, schwer in kaltem, leicht in heißem Eisessig.

Der Schmelzpunkt liegt nach Hesse bei 191—192°. Beim Schmelzen findet Zersetzung statt.

Die alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid violette Färbung. Chlorkalk färbt nicht rot, sondern gelb. In Ammoniak ist die Säure mit gelber, in überschüssiger Kalilauge anfangs mit gelber, dann dunkel werdender Farbe löslich.

Salze.

Das Kaliumsalz wird nach Hesse XVI, 21 erhalten, indem man die alkoholische Lösung der Säure mit Kaliumhydroxyd sättigt und sie im Exsikkator auf ein geringes Volum bringt. Das Salz kristallisiert in kurzen farblosen Prismen und läßt sich aus verdünntem heißen Alkohol umkristallisieren.

Das Baryumsalz erhält man nach Hesse am besten, indem man der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes Chlorbaryum zusetzt. Es bildet einen weißen flockigen Niederschlag.

Spaltungsprodukte.

1. Beim Kochen mit Barytwasser wird die Evernursäure nach Hesse XVI, 21 gespalten in Kohlensäure, die sich mit dem Baryum zu Baryumkarbonat verbindet und in Evernurol. Letzteres wird aus der abfiltrierten Reaktionsflüssigkeit durch Ausfällen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther erhalten. Den beim Abdestillieren erhaltenen Rückstand reinigt man durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig.

Das Evernurol kristallisiert aus Eisessig in farblosen Prismen, die bei 196° schmelzen und sich leicht in Äther und Alkohol, wenig in kaltem Benzol und Chloroform, leicht in heißem Chloroform lösen.

Die alkoholische Lösung reagiert neutral und wird durch Eisenchloridspuren grünlichbraun.

Durch Chlorkalk färbt sich das Evernurol blutrot.

In Kalilauge, Ammoniak und Barytwasser löst es sich ohne Färbung, konzentrierte Schwefelsäure löst zunächst ohne Färbung, bald aber wird die Lösung grünlich-gelb, beim Erhitzen braun.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab Hesse XVI, 22 folgende Analysenwerte:

Berechnet für $C_{23}H_{26}O_7$:		Gefunden:
C	66,63	66,37
H	6,32	6,48

Die Bildung aus Evernursäure veranschaulicht Hesse durch die Formel

$$C_{24}H_{26}O_9 = C_{23}H_{26}O_7 + CO_2.$$

2. Bei Behandlung der Evernursäure mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisl entsteht nach Hesse XIV, 534 kein Jodsilber, ein Zeichen, daß die Säure kein Alkyloxyl enthält.

Aus der Reaktionsflüssigkeit läßt sich durch Ausschütteln mit Äther Evernurol erhalten.

Lecidsäure (Hesse 1898).

Lit.: O. Hesse XI, 508.

Vorkommen: In *Lecidea cinereo-atra* Ach.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus und wäscht den Auszug mit wässrigem Kaliumbikarbonat. Letzteres nimmt zwei Substanzen auf, welche durch Salzsäure abgeschieden werden. Sie gehen beim Schütteln mit Äther in diesen über und kristallisieren beim Abdestillieren aus. Löst man das Gemisch in kleiner Menge heißen Alkohols und versetzt die Lösung mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung, so kristallisiert Lecidsäure aus. Sie wird durch Umkristallisieren aus verdünntem heißen Alkohol gereinigt.

Eigenschaften: Farblose wasserfreie lange und feine Nadeln, welche bei 147° schmelzen. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, nicht in Wasser. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier, wird durch wenig Eisenchlorid sehr schwach, etwa wie Rauchtopas gefärbt und gibt mit Chlorkalk keine Färbung. In konzentrierter Kalilauge löst sich die Säure zum Teil unter Bildung des Kalisalzes, das sich auf Wasserzusatz vollständig löst. Durch Salzsäure wird aus dieser Lösung unveränderte Lecidsäure abgeschieden. Beim Zusammenbringen der Kristalle mit Kaliumbikarbonatlösung bildet sich allmählich gelatinöses Kaliumsalz. Mit Ammoniak quellen die Nadeln zu hyalinen Massen auf, die sich auf Wasserzusatz ganz auflösen.

Elementaranalyse: Die bei 100° getrocknete Säure gab bei der Verbrennung folgende Werte:

Berechnet für $C_{24}H_{30}O_6$:		Gefunden:
C	69,56	69,50
H	7,24	7,33

Die Molekulargewichtsbestimmung mittelst der Siedemethode (Chloroform) ergab M = 433, berechnet M = 414.

Spaltungsprodukte.

Bei Behandlung der Lecidsäure mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisl konnte Hesse eine Methyoxylgruppe abspalten, gleichzeitig entstand ein bräunliches Öl, das nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Der Lecidsäure gibt Hesse daher die Formel $C_{23}H_{27}O_5 \cdot OCH_3$.

Farinacinsäure (Zopf 1906).

Lit.: Zopf XXV, 42.

Vorkommen: In *Parmelia (Hypogymnia) farinacea* Bitter.

Darstellung: Man zieht die Flechte mit Äther aus und destilliert bis auf ein kleines Volumen ab. Die hierbei ausfallende Atranorsäure wird abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisiert beim allmählichen Eindunsten reichlich Farinacinsäure aus. Zur Entfernung von braunen Schmieren und Atranorsäureresten kocht man sie mit kleiner Menge Benzol aus. Durch öfteres Umkristallisieren aus kochendem Eisessig läßt sich der anfänglich etwa 194° betragende Schmelzpunkt auf 202—203° erhöhen.

Eigenschaften: Aus Eisessig kristallisiert die Substanz in feinen, schneeweißen, nicht bitter schmeckenden Nädelchen. Schon in der Kälte lösen Äther, Alkohol, Aceton reichlich, während kaltes Chloroform und kalter Eisessig schwer, kaltes Benzol sehr schwer, heißes Benzol schwer, heißer Eisessig leicht lösen.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid violett.

Verdünnte Kalilauge löst mit gelblicher Farbe, die beim Kochen etwas dunkler wird. Hierbei entsteht kein Orcin oder ein ähnlicher Körper, denn die Lösung zeigt nach Zusatz eines Tropfens Chloroform keine grüne Fluoreszenz. In doppeltkohlensaurem Natron ist die Säure ebenfalls löslich. In Sodalösung gelöst vermag sie Permanganatlösung sofort schon in der Kälte zu reduzieren.

Elementaranalyse: Sie lieferte für die bei 115° getrocknete Säure folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{36}H_{32}O_5$:		Gefunden:		
		I	II	Mittel
C	66,10	66,17	65,69	65,93
H	6,77	6,83	6,58	6,70

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode (Lösungsmittel: Aceton) ergab M = 474, 3 und 488,4, im Mittel 479,3; berechnet 472.

Verhalten zu Essigsäureanhydrid: Bei 25minutigem Kochen von 0,15 g der Säure mit 5 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler und nach Versetzen der Reaktionsflüssigkeit mit dem gleichen Volum Wasser erhielt ich eine farblose

Substanz, die nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 156—157° schmolz.

Gehalt: Aus *Hypogymnia farinacea* erhielt ich 4½% Farinacinsäure.

Confluentin (Zopf 1899).

Lit.: Zopf X, 307; XV, 37.

Vorkommen: In *Lecidea confluens* Fr.

Darstellung: Man kocht die gepulverte Flechte mit viel Äther aus, destilliert den Auszug bis auf ein geringes Volum ab, läßt im geschlossenen Kolben auskristallisieren, befreit die Kristallmasse von der Mutterlauge durch Absaugen und kristallisiert schließlich wiederholt aus erwärmtem 96 proz. Alkohol um.

Eigenschaften: Aus Alkohol erhält man die Substanz in feinen kurzen farblosen Nädelchen, aus Benzol in winzigen sphärokristallartigen harten Aggregaten. Sie schmilzt bei 154° ohne Gasentwickelung zur farblosen Flüssigkeit[1]). In kaltem Äther ist sie schwer, in heißem mäßig leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich, was auch vom Aceton gilt; in kaltem Chloroform löst sie sich reichlich, in kaltem Benzol und Eisessig sehr schwer, in kochendem schwer.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch wenig Eisenchlorid rotbräunlich. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst ohne besondere Färbung. Beim Lösen in Ätzalkalien zersetzt sich die Substanz sofort.

Elementaranalyse: Die bei 100° getrocknete Substanz gab nach Zopf XV, 37 folgende Werte:

Berechnet für $C_{26}H_{30}O_7$		Gefunden:		
		I	II	Mittel
C	67,83	67,77	67,72	67,74
H	7,82	7,87	7,78	7,82

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode ergab:

	Substanz	Aceton	Δ	M	Berechnet
I.	0,4031 g	20,65	0,071°	460	M = 460
II.	0,7920 g	20,65	0,137°	474	

[1]) Diese Angabe ist genauer als meine frühere, auf 147—148° lautende.

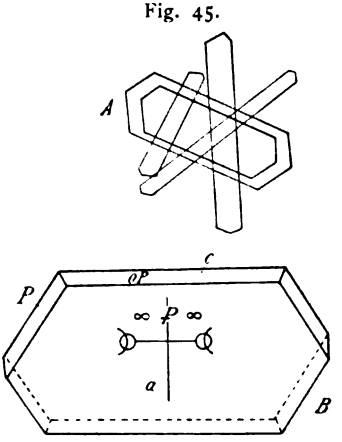
Lecanorolsäure (Zopf).

Lit.: Zopf VII, 257 (unter Lecanorol); Paternò und Crosa I (ohne Namen).

Vorkommen: In *Lecanora atra* (Hudson) Zopf VII, 259 und *Lecanora grumosa* (Pers.) Zopf VII, 262; in *Lecanora sulphurea* (Hoffm.) Paternò und Crosa I.

Darstellung: Man destilliert den ätherischen Auszug soweit ab, daß sein Volum etwa $^1/_8$ des benutzten Flechtenpulvers beträgt und läßt ihn 24 Stunden in bedecktem Gefäß stehen. Die hierbei ausgeschiedene Atranorsäure wird abfiltriert und das grüne Filtrat im Scheidetrichter wiederholt mit wässrigem Kaliumbikarbonat gewaschen. Aus der filtrierten Waschflüssigkeit fällt auf Salzsäurezusatz reichlich Lecanorolsäure aus, die man wäscht und trocknet. Die weitere Reinigung geschieht am besten durch Lösen in warmem starken Alkohol und Zusatz von heißem Wasser unter Umschütteln bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten kristallisiert die Säure in großen farblosen Blättern aus, die man auf dem Absaugefilter sammelt. Nach Wiederholung dieser Vornahme löst man sie schließlich in warmem Benzol und fällt mit dem gleichen Volum kalten Petroläthers aus, worauf man auf dem Wasserbade trocknet.

Fig. 45.



Eigenschaften: Aus Alkohol kristallisiert die Säure in farblosen, breiten, silberig glänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen, die an der Luft Sprünge bekommen. Die tafelig ausgebildeten Flächen sind entweder rhombisch geformt oder, was die Regel zu sein scheint, sechsseitig (Fig. 45). Die schmalen Randflächen stehen schief auf der breiten Fläche. Die Endflächen sind dachförmig gegen einander geneigt.

Wahrscheinlich sind die Kristalle monoclin.

Faßt man die Fläche *a*, nach der die Kristalle tafelige Ausbildung zeigen, als Orthopinakoïd ∞ P̄ ∞ (100) auf, so läßt sich die schmale, auf ihr schief stehende Seitenfläche *c*

als Basis oP (001) auffassen, während die beiden dachförmig gegeneinander geneigten Flächen P als negative Pyramide zu betrachten wären — P ($11\bar{1}$).

Die Auslöschungsrichtungen fand ich auf der Fläche a parallel und senkrecht zur Längsrichtung liegend.

Dickere Platten zeigten bei Untersuchung im konvergenten Licht zweiachsige Interferenzfiguren. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel der Längsrichtung des Kristalls.

Die wie oben gereinigte, zuletzt durch Lösen in warmem Benzol und Ausfällen mit dem gleichen Volum Petroläther erhaltene, auf dem Wasserbad getrocknete wasserfreie Säure schmilzt bei 120—121° zur farblosen Flüssigkeit, aus der beim Erkalten nichts auskristallisiert. Dagegen schmilzt die aus Alkohol kristallisierte Säure, die wasserhaltig ist (oder auch Kristallalkohol enthält) schon zwischen 90 und 95°. Nach der Untersuchung von H. Salkowski ist die Säure optisch inaktiv.

Die Säure zeigt, worauf ich früher gar nicht prüfte, ausgesprochen bitteren Geschmack!

Kalter 60proz. Alkohol löst schwer, heißer leicht; kalter Äther ziemlich leicht, kochender sehr leicht und reichlich, dasselbe gilt vom Benzol und vom Eisessig. Petroläther löst selbst beim Kochen sehr schwer.

Die alkoholische Lösung rötet deutlich Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid rein violett.

Die Säure ist, und zwar ohne Gelbfärbung, in allen Alkalien löslich, selbst in doppeltkohlensauren. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Gelbfärbung.

In Sodalösung gelöst reduziert die Säure Permanganatlösung sofort schon in der Kälte. Auch reduziert die alkoholische Lösung alkalisches Silbernitrat. Die Lösung in verdünnter Kalilauge wird beim Kochen kaum gelblich und gibt, mit einem Tropfen Chloroform versetzt, auch nach abermaligem Erwärmen keine Fluoreszeïnreaktion.

Elementaranalyse: Die wie oben gereinigte, zuletzt aus Benzol und Petroläther (zu gleichen Teilen) kristallisierte, auf dem Wasserbad getrocknete Säure gab bei den durch Herrn Dr. P. Rave ausgeführten Analysen folgende Werte:

I. 0,1115 g gaben 0,2729 CO_2, entspr. 0,07443 C und 0,0719 H_2O, entspr. 0,007989 H.

II. 0,2293 g gaben 0,5593 CO_2, entspr. 0,15254 C und 0,1429 H_2O, entspr. 0,015877 H.

Berechnet für $C_{27}H_{34}O_8$		Gefunden: I	II	Mittel
C	66,66	66,52	66,75	66,75
H	6,91	6,92	7,21	7,16

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode (Lösungsmittel Aceton) ergab in einem Falle M = 480,8, in dem andern 489,8. Obige Formel verlangt M = 486. Die von Paternò und Crosa I berechnete Formel $C_{27}H_{30}O_9$ verlangt M = 498.

Salze.

Paternò und Crosa I haben das Silbersalz dargestellt, das als $C_{27}H_{33}O_8 \cdot Ag$ angesprochen werden muß, wenn die Formel $C_{27}H_{34}O_8$ angenommen wird. Paternò und Crosa führen es als $C_{27}H_{29}O_9 \cdot Ag$ auf.

Spaltungsprodukte.

Durch Schmelzen der Lecanorolsäure mit Kali entsteht nach Paternò und Crosa I Capronsäure $C_6H_{12}O_2$: durch längere Einwirkung von Salzsäure entsteht eine Verbindung, die sich in Alkalien nicht mehr löst (als $C_{27}H_{28}O_8 \cdot H_2O$ von Paternò und Crosa bezeichnet).

Sitz: Die Lecanorolsäure wird im Mark der betreffenden Flechten abgeschieden.

Sphaerophorin (Zopf 1898).

Lit.: Zopf IX, 341; 345; XXI, 277.

Vorkommen: In *Sphaerophorus fragilis* (L.) und *Sph. coralloïdes* Pers.

Darstellung: Man zieht die Flechte wiederholt mit Äther aus, destilliert die vereinigten Auszüge bis auf etwa $^1/_4$ des ursprünglichen Flechtenvolums ab, entsäuert die so erhaltene Lösung durch wiederholtes Auswaschen mit wässrigem Natriumbikarbonat und destilliert vollständig ab. Man erhält hierbei einen kristallinischen Rückstand, der aus Sphaerophorin besteht. Zur Reinigung benutzt man Lösen in heißem Benzol, wobei eine violette Verunreinigung zurückbleibt, die man abfiltriert. Aus dem eingeengten Filtrat kristallisiert das Sphaerophorin nahezu rein aus, während gelbbraune harz-

artige Verunreinigungen in Lösung bleiben. Durch noch mehrmaliges Umkristallisieren wird die Reinigung vollendet.

Eigenschaften: Aus Benzol kristallisiert die Substanz in Form sehr feiner weißer, glänzender Nädelchen, die sich zu einer dichten Masse zusammendrücken lassen. Sie schmilzt bei 136—137 ° (bei schnellerem Erhitzen bei 138—139°).

In kaltem Äther, Alkohol, Chloroform ist sie leicht, in kaltem Benzol und Eisessig schwer, in der Wärme reichlich löslich. Kalilauge löst ohne Gelbfärbung, kohlensaures Natron in der Kälte schwer, in der Wärme besser, doppeltkohlensaures Natron bewirkt keine Lösung.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren violett.

Chlorkalk färbt die Nadelmasse nicht. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge entsteht ein orcinähnlicher Körper, denn die Reaktionsflüssigkeit fluoresziert nach Zusatz eines Tropfens Chloroform grün.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

	Berechnet für:		Gefunden:		
	$(C_{14}H_{16}O_4)n$	$C_{28}H_{34}O_8$	I	II	Mittel
C	67,74	67,47	67,48	67,56	67,52
H	6,45	6,82	6,74	6,93	6,83

Die Molekulargewichtsbestimmung steht leider noch aus.

Diffusinsäure.

Lit.: Zopf X, 313: XIII, 333; XVIII, 321.

Syn.: Diffusin Zopf X, 313.

Vorkommen: In *Platysma diffusum* (Weber) Nyl., *Parmelia sorediata* (Ach.), *Biatora mollis* (Whlbg.) Nyl.

Darstellung: Man zieht *Pl. diffusum* mit Äther aus und destilliert den Auszug bis auf ein geringes Volum ab. Bei 24stündigem Stehen im geschlossenen Kolben fällt Usninsäure aus, die man abfiltriert. Aus der Mutterlauge kristallisiert Diffusinsäure als farblose Masse aus. Man preßt die anhängenden grünen Schmieren zwischen Fließpapier ab und kristallisiert wiederholt aus kochendem Benzol um.

Eigenschaften: Aus Benzol kristallisiert die Diffusinsäure in feinsten, seideglänzenden Nädelchen, die sich auf dem Absaugefilter zu einer asbestartigen dichten Masse zusammenfilzen.

Die gesättigte alkoholische Lösung der Rohsäure gab beim allmählichen Eindunsten sehr kleine kurze dicke vierseitige Prismen von rhombischer Grundfläche und rhombischen Seitenflächen; aus der alkoholischen Lösung der reinen Säure erhielt ich Prismen dieser Art nicht wieder. Die aus Alkohol erhaltenen Kristalle werden an der Luft blind und bekommen Sprünge. Bei 135—136° schmilzt der Körper glatt zur farblosen Flüssigkeit. Das Schmelzprodukt gibt mit Chlorkalklösung eine deutliche Rotfärbung.

Alkohol wie Äther lösen in der Wärme reichlich, in der Kälte weniger reichlich, kochendes Benzol löst schwer, kaltes sehr schwer, Chloroform schon in der Kälte reichlich, kalter Eisessig schwer, heißer leicht.

Die alkoholische Lösung wird durch Lakmus rot, durch Eisenchloridspuren violett.

Mit verdünnter Kalilauge erhält man eine farblose Lösung. beim Kochen wird dieselbe rötlich, nach Zusatz von Chloroform rot mit grüner Fluoreszenz.

Die Säure ist selbst in wässrigem Kaliumbikarbonat löslich.

Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne irgendwelche Färbung, beim Erwärmen aber wird die Lösung gelbbräunlich. schließlich olivengrün. Chlorkalklösung färbt den Körper nicht rot.

Zusammensetzung: Die Analyse der aus Benzol erhaltenen lufttrocknen Substanz ergab folgende Werte:

	Berechnet für $C_{31}H_{38}O_{10}$:	Gefunden: I	II	Mittel
C	65,28	65,26	65,26	65,26
H	6,66	6,80	6,68	6,74

Das Diffusin dürfte ungesättigte Reste enthalten, denn in Sodalösung gelöst, reduziert es Permanganatlösung augenblicklich schon in der Kälte.

Salze.

Das Natronsalz wird erhalten, wenn man die Säure in Natronlauge löst und Kohlensäure einleitet. Es stellt schmale, farblose Blättchen von silberigem Glanze dar und ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich.

Das Barytsalz entsteht beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit wässriger Chlorbaryumlösung.

Es fällt alsbald in charakteristischer Form aus, nämlich in winzigen sphärokristallartigen farblosen Drusen, die unter dem Mikroskop aus winzigen kurzen, schmalen Prismen bestehen. In kaltem wie in heißem Wasser ist das Salz unlöslich. Es läßt sich auch gewinnen, wenn man die fein gepulverte Säure mit Barytwasser eine Minute erhitzt.

Bringt man feine Trümmer eines Diffusinsäurekristalls unter Deckglas mit kaltem Barytwasser zusammen, so sieht man unter dem Mikroskop ölartige Tropfen entstehen, die schon nach kurzer Zeit zu Sphärokristallen des Barytsalzes erstarren. Man hat hierin ein Mittel, um kleinste Diffusinsäuremengen mikroskopisch nachzuweisen.

Gehalt: *Biatora mollis* enthält $4^1/_2$% Diffusinsäure.

Sphaerophorsäure (Zopf 1898).

Lit.: Zopf IX, 341. 345; XXI, 278—281.

Syn.: Ventosarsäure Zopf VII, 254.

Vorkommen: In *Sphaerophorus fragilis* (L.) und *Sph. coralloïdes* Pers. Meine frühere Angabe, daß die Säure auch in *Haematomma ventosum* vorkomme, nehme ich als unzutreffend zurück. Das mir vorliegende *Haematomma*-Material war offenbar durch kleine Mengen von junger *Sph. fragilis* verunreinigt.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus und destilliert das Lösungsmittel bis auf ein Volumen ab, das etwa einem Drittel des Volums der angewandten Flechte entspricht. Nachdem das beim Erkalten ausgefallene Kristallgemisch abfiltriert ist, entsäuert man das Filtrat durch Waschen mit wässrigem doppeltkohlensaurem Natron. Aus der Waschflüssigkeit fällt auf Salzsäurezusatz Sphaerophorsäure aus. Nach vorherigem Auswaschen und Trocknen löst man sie in Äther, der nach stärkerem Einengen die Säure in Platten ausfallen läßt. Die weitere Reinigung wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Alkohol oder Eisessig bewirkt.

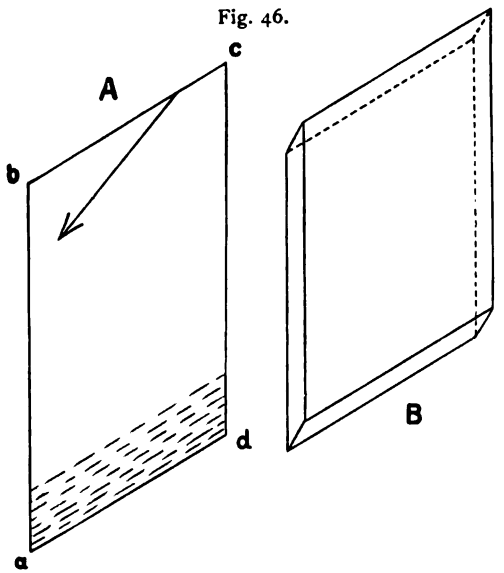
Eigenschaften: Die Säure schmilzt bei 206—207° unter Gasentwickelung zur bräunlichen Flüssigkeit.

Bei langsamem Auskristallisieren aus Äther erhielt ich breite Plattenformen (Fig. 46). Die breit entwickelten Flächen zeigten rhombische Form. Winkel *a b c* betrug etwa 120°. Die Auslöschungsrichtung bildete mit Seite *b c* einen Winkel

von etwa 16—18°. Die an die Breitflächen stoßenden schmalen Flächen standen zu jenen schief und waren ebenfalls von rhombischer Form (Fig. 46 *B*).

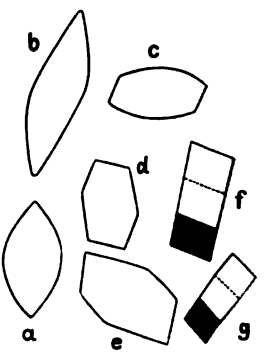
Bei schnellem Auskristallisieren aus Eisessig erhält man mikroskopisch kleine dünne Blättchen von rhombischem bis breit-spindeligem Umriß (Fig. 47 *a b*); während langsames Auskristallisieren mehr plattenartige, aber ebenfalls winzige Formen lieferte. Ihre breiten Flächen waren sechseckig (Fig. 47 *c d e*),

Fig. 46.



Aus Äther langsam auskristallisierte Platten der Sphaerophorsäure, 40fach. Der Pfeil bezeichnet die Richtung der Auslöschung. Die parallel *a d* gestellten Linien sind Ätzfiguren. Nach Zopf.

Fig. 47.



Aus Eisessig erhaltene Blättchen u. Platten der Sphaerophorsäure. *a*, *b* bei schnellem Auskristallisieren erhaltene Blättchen, *c*—*g* durch langsames Auskristallisieren gewonnene Platten, *c* bis *e* von der breiten Fläche, *f*, *g* von der Seite gesehen. 840fach. Nach Zopf.

die schmalen Seitenflächen rhombisch (Fig. 47 *f g*). Die aus Eisessig erhaltenen Formen erinnern übrigens stark an aus Eisessig kristallisierte Thamnolsäure, auch etwas an Squamatsäure. Aus der heiß gesättigten Lösung in schwachem Alkohol kristallisiert die Sphaerophorsäure in langen schmalen Blättchen und Prismen, welche an der Luft blind werden.

Alkohol und Eisessig lösen in der Kälte wenig, in der Wärme reichlich; heißer Äther und heißes Chloroform weniger reichlich, Benzol selbst beim Kochen sehr schwer.

Kalilauge löst leicht; die anfangs farblose bis schwach gelbliche Lösung wird schon nach wenigen Minuten ungar-

weinfarben, dann rotviolett und binnen 24 Stunden intensiv und rein violett. Ähnlich verhält sich die Säure gegen Barytwasser. Ammoniak löst mit gelber, dann gelbrötlich und ungarweinartig werdender, nach 24 Stunden rein himbeerroter Farbe. Die Lösungen in wässeriger Soda färben sich nur sehr langsam ins Blaßviolettrote um, die in wässerigem Natriumbikarbonat sind noch nach 48 Stunden erst sehr schwach rötlich.

Konzentrierte Schwefelsäure löst zunächst ohne Färbung, beim Erhitzen wird die Lösung rötlich, dann braun, dann tintenfarbig, nach 24 Stunden erscheint sie in dünnen Schichten olivengrün, nach 8 Tagen spangrün, in dicken Schichten und bei auffallendem Lichte beinahe schwarz. Nach Eintragen der blaugrünen Lösung in Wasser färbt sich dieses gelbrötlich bis bräunlich, und es findet sich nach ein bis zwei Tagen auf dem Boden ein violettbrauner Absatz.

Beim Kochen mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 gibt die Sphaerophorsäure eine gelbe Lösung.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmus und wird durch Eisenchloridspuren violett. In Sodalösung gelöst, reduziert die Säure Permanganatlösung schon in der Kälte. Beim Zusammenbringen der Kriställchen mit Barytwasser unter dem Mikroskop erhält man ein Salz (eines Zersetzungsproduktes?) das in langen feinen rosettig angeordneten Strauchsystemen feiner Nädelchen kristallisiert. Abbildung bei Zopf XXI, 281.

Beim Erwärmen der Sphaerophorsäure mit verdünnter Natronlauge entsteht eine rote Lösung, die nach Zusatz von etwas Chloroform nicht grün fluoresziert. Es kann also kein Orcinähnlicher Körper abgespalten sein.

Sitz. Die Säure hat ihren Sitz in der Rinde, daher gibt diese auf Querschnitten mit Kalilauge eine gelbe, dann ins Rote gehende Färbung.

Chlorophaeasäure.

Lit.: Zopf XXV, 38.

Vorkommen: In *Cladonia chlorophaea* Flörke.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit viel Aceton aus, destilliert das Lösungsmittel bis auf $^1/_8$ ab, filtriert das sich bei zweitägigem Stehen abscheidende Wachs ab und engt

die Lösung soweit ein, bis eben Kristallisation eintritt. Beim weiteren Eindunsten erhält man eine durch Wachs und braune Schmieren verunreinigte Kristallmasse, die aus Fumar-Protocetrarsäure besteht und die man abfiltriert.

In dem dunkelbraunen Filtrat ist hauptsächlich Chlorophaeasäure vorhanden. Um sie von Resten der Fumar-Protocetrarsäure zu befreien, kocht man das eingedunstete Filtrat mit Benzol aus, welches die Chlorophaeasäure in Lösung bringt, die andere Säure zurückläßt. Nach Einengen des Filtrats scheidet sich die Chlorophaeasäure ab. Durch Absaugen an der Wasserluftpumpe von der dunkelbraunen Mutterlauge befreit, wird sie in kaltem 60 proz. Alkohol gelöst. Nach Hinzufügung von Wasser bis zur beginnenden Trübung kristallisiert die Chlorophaeasäure aus und wird durch Umkristallisieren aus kleiner Menge von heißem Benzol weiter gereinigt.

Sie schmilzt bei 169° unter Gasentwickelung zur bräunlichen Flüssigkeit. In kaltem Äther, Alkohol und Eisessig ist sie leicht, in kaltem Benzol sehr schwer, in heißem ziemlich gut löslich.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid violett.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rötlich-bräunlicher, beim Erwärmen dunkel-rotbraun bis sepiabraun werdender Farbe, verdünnte Kalilauge mit gelblicher, beim Erwärmen mehr dunkelgelber Farbe. Nach Zusatz eines Tropfens Chloroform zu dieser Lösung tritt keine grüne Fluoreszenz auf.

In Ammoniak ist die Säure mit gelber Farbe, in doppeltkohlensaurem Kali ohne Gelbfärbung löslich und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt.

Chlorkalklösung färbt weder rot noch gelb. Mit Baryumsuperoxydhydrat erhält man auch nach mehreren Tagen keine rote Lösung, die Säure färbt sich damit rötlich-bräunlich.

Bei sehr allmählichem Auskristallisieren aus Benzol entstehen kleine schmale dünne Blättchen.

Isidsäure (Zopf 1903).

Lit.: Zopf XVII, 107.

Vorkommen: In *Evernia (Pseudevernia) isidiophora* Zopf.

Darstellung: Man zieht die feingepulverte Flechte 24 Stunden mit viel kaltem Äther aus (auf je 30 g 1 Liter), um zuvor alle Physodsäure und die Hauptmenge von Atranorsäure wegzuschaffen. Hierauf wird die Flechtenmasse wiederholt und anhaltend mit viel Äther ausgekocht. Der Destillationsrückstand enthält Isidsäure neben Atranorsäure. Letztere läßt sich durch kochendes Benzol entfernen, während Isidsäure als sehr schwer löslich zurückbleibt. Die weitere Reinigung bewirkt man durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Eisessig.

Eigenschaften: Die Säure ist farblos und kristallisiert aus Eisessig in feinen Nädelchen.

Sie schmilzt bei 169—170° unter Gasentwickelung zur rotbraunen Flüssigkeit.

In kaltem Äther, kaltem Eisessig, kaltem absoluten Alkohol ist sie leicht, in kaltem Benzol sehr schwer, in heißem schwer löslich.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid schön veilchenblau.

In wässrigem Natriumbikarbonat löst sich der Körper, wenn auch sehr schwer, ohne besondere Färbung und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt, ist also eine echte Säure.

Verdünnte Kalilauge löst mit gelber Farbe, die beim Erhitzen nicht ins Rote übergeht, sondern nur dunkler gelb wird und nach Zusatz eines Tropfens Chloroform nicht grün fluoresziert. Ammoniak löst leicht und mit schwacher Gelbfärbung, die beim Erhitzen ebenfalls in dunkleres Gelb überging.

Mit Chlorkalklösung unter dem Deckglas zusammengebracht, wird die feste Säure nicht rot, sondern ähnlich der Physodsäure gelbbräunlich, mit einem Stich ins Rosenrötliche. Mit Barymsuperoxydhydratlösung nimmt sie eine rötlich-bräunliche Farbe an, ebenso mit Barytwasser. Die Lösung in Baryumsuperoxydhydrat zeigt im Verlaufe einiger Stunden schön himbeerrote Farbe. Hierdurch unterscheidet sie sich bereits von der Evernsäure und der Chlorophaeasäure.

Im Schmelzpunkt, der Löslichkeit, der Gelbfärbung mit Kalilauge und der Eisenchloridreaktion hat die Isidsäure Ähnlichkeit mit Evernsäure, gibt aber nicht, wie diese, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge Orcin.

Aus 34 g lufttrockner gepulverter *Evernia isidiophora* gewann ich 0,25 g Isidsäure, also etwa 0,7 %.

Menegazziasäure (Zopf).

Vorkommen: In *Menegazzia pertusa* (Schranck).

Darstellung: Wenn man die Flechte mit viel Äther auszieht und von den vereinigten Auszügen das Lösungsmittel abdestilliert, so erhält man einen durch bräunliche Schmieren verunreinigten Kristallrückstand von weißlicher Farbe in nicht besonders reicher Menge.

Erwärmen desselben mit kleinen Mengen Benzol und eventuelle Wiederholung dieser Vornahme bewirkt vollständige Entfernung aller Atranorsäure, sowie der bräunlichen Schmieren, und es bleibt eine fast rein weiße Masse zurück, die man auf dem Filter sammelt und mit Benzol nachwäscht.

In diesem Rückstand sind mehrere Körper vorhanden. Der eine, der ein wasserlösliches Kohlehydrat darstellt, läßt sich durch starkes Auskochen mit Wasser entfernen.

Löst man nun das zurückbleibende Gemisch in möglichst kleiner Menge kochenden absoluten Alkohols und läßt die Lösung, nachdem sie etwa auf $^1/_8$ eingeengt ist, im bedeckten Gefäß erkalten, so fällt ein bitter schmeckender Anteil aus, während Menegazziasäure in Lösung bleibt und nach starkem Einengen des Filtrats in Form von derben Prismen gewonnen wird. Seine weitere Reinigung bewirkt man durch wiederholtes Umkristallisieren aus absolutem Alkohol.

Durch sehr langsames Auskristallisieren aus der gesättigten alkoholischen Lösung erhält man schön ausgebildete, bis zu 2 mm große derbe Prismen, welche im einfachsten Falle vierseitig und an den beiden Enden senkrecht abgeschnitten erscheinen (Fig. 48). Die Seitenflächen sind rechteckig, paarweise gleich und parallel; das eine Paar ist meist breit entwickelt, das andere schmal. Die schmalen Seitenflächen stehen schief zu den breit ausgebildeten, demnach erscheinen die Endflächen von rhombischer Gestalt (Fig. 48 *A a*). Bisweilen werden zwei gegenüberliegende Längskanten weggeschnitten, so daß sechsseitige Prismen entstehen (Fig. 48 *G*).

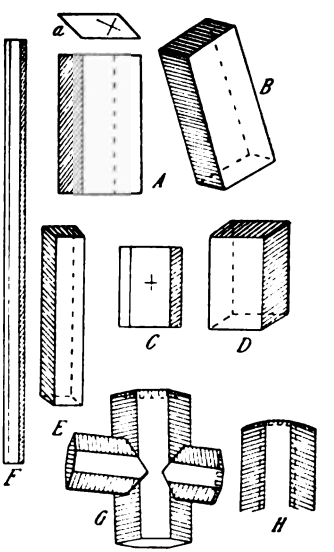
Die Kristalle sind ziemlich stark glasglänzend. Die Auslöschungsrichtungen liegen auf den breiten wie auf den

schmalen Seiten parallel und senkrecht zur Längsrichtung (in Fig. 48 *C* durch das Kreuz bezeichnet), auf der rhombischen Endfläche so, daß sie die Winkel des Rhombus halbieren (Fig. 48 *A a*). Auf Grund der eben mitgeteilten Merkmale gehören die Kristalle wahrscheinlich dem rhombischen System an.

Bei Anwendung von konvergentem Lichte zeigten dicke Platten auf den breiten Flächen keine deutlichen Achsenbilder. Am schönsten ausgebildet und am größten sind immer die aus der alkoholischen Mutterlauge gewonnenen Kristalle.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz bei etwa 190° zur braunen Flüssigkeit, erweichte aber schon von etwa 175° ab.

Fig. 48.



In Äther, kaltem absoluten Alkohol und heißem Chloroform ist der Körper schwer, in kochendem Benzol sehr schwer, in kochendem absoluten Alkohol sowie in heißem Eisessig mäßig gut löslich, in Wasser unlöslich. Bitterer Geschmack fehlt. Kalilauge löst leicht und mit intensiv gelber Farbe. Wässriges Natriumbikarbonat löst sehr schwer; aus der Lösung fällt der Körper auf Salzsäurezusatz aus.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv rotgelber Farbe, bei starkem Wasserzusatz fällt die Substanz anscheinend unverändert aus.

Die alkoholische Lösung rötet schwach Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid violett.

Mit Chlorkalklösung färben sich die Kristalle nicht rot, sondern hellgelb, durch Barytwasser und Baryumsuperoxydhydrat tiefgelb.

Glomellsäure (Zopf 1901).

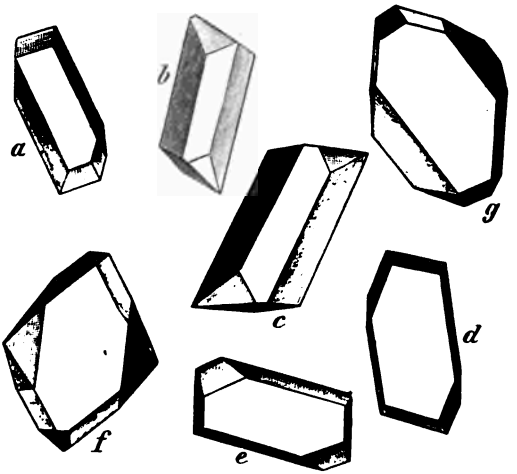
Lit.: Zopf XV, 50.

Vorkommen: In *Parmelia glomellifera* Nyl.

Darstellung: Man zieht die Flechte mit Äther aus, destilliert ab und kocht den Rückstand mit nicht zu viel

Benzol aus, das beim Erkalten Glomellifersäure ausfallen läßt. Aus dem abfiltrierten und stark eingeengten Filtrat kristallisiert beim allmählichen Eindunsten Glomellsäure und wenig Glomellifersäure aus. Letztere schafft man durch Auswaschen mit kleinen Äthermengen hinweg, wobei die Glomellsäure zurückbleibt. Man befreit sie von anhängenden bräunlichen Harzresten durch Anfeuchten mit absolutem Alkohol und Abpressen zwischen Filtrierpapier und vollendet die Reinigung durch wiederholtes Umkristallisieren aus kleiner Menge kochenden Benzols, und schließlich aus einem Gemisch von Benzol und Äther.

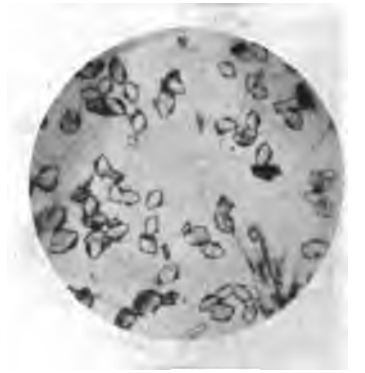
Fig. 49a.



Aus Chloroform erhaltene Kristalle der Glomellsäure, 200fach. *a*—*e* einfachere, *f* und *g* etwas kompliziertere Formen. Nach Zopf.

Eigenschaften: Die Glomellsäure kristallisiert in charakteristischen Formen sowohl aus Benzol als aus Chloroform. Bei langsamem Umkristallisieren aus Chloroform entstehen sehr schön ausgebildete, kurze, dicke Platten und Prismen (Fig. 49a und b). Sie scheinen auf den ersten Blick dem rhombischen System anzugehören, doch zeigte die optische Untersuchung, daß sie entweder monoklin oder triklin sind.

Fig. 49b.



Aus Chloroform erhaltene Kristalle der Glomellsäure, schwach vergrößert.

Aus Benzol dagegen erhält man bei langsamem Auskristallisieren schief wetzsteinförmige Kristalle (Fig. 50 *B*), die sich gewöhnlich zu Drusen aggregieren (Fig. 50 *A*).

Nach H. Salkowski III, 392 ist die Säure optisch inaktiv.

Die Glomellsäure schmilzt bei 123—124°. In kaltem Äther ist sie äußerst schwer, auch in kochendem recht schwer, in kaltem Alkohol absolutus schwer, in heißem ziemlich leicht, in kaltem Benzol sehr schwer, in heißem weniger schwer, in kaltem Chloroform mäßig leicht, in heißem leicht löslich.

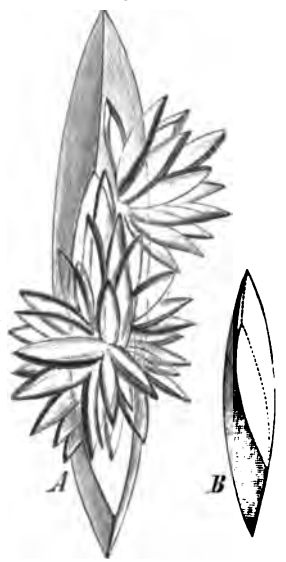
Verdünnte wässrige Kali- oder Natronlauge lösen leicht und ohne jede Färbung, desgleichen wässrige Sodalösung, ja selbst Natriumbikarbonat löst, wenn auch nicht so leicht. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper unlöslich. Durch Chlorkalk wird er nicht gelöst. Bitterer Geschmack fehlt.

Die alkoholische Lösung rötet deutlich Lakmuspapier und gibt mit Spuren von Eisenchlorid violette Färbung.

Beim Zusammenbringen mit kräftiger Kalilauge gibt die Substanz ein in farblosen Nadeln oder feinen Prismen anschießendes Salz; beim Zusammenbringen mit Barytwasser ein ebenfalls farbloses, in feinen langen Nadeln kristallisierendes Salz. Ob dies Salze der Glomellsäure oder eines Zersetzungsproduktes sind, bleibt noch zu prüfen.

Wird die Glomellsäure mit verdünnter Kalilauge gekocht, so erhält man eine Lösung, die mit einem Tropfen Chloroform versetzt, rot wird und grün fluoresziert.

Fig. 50.



Aus Benzol erhaltene Kristalle der Glomellsäure, 200fach. *A* Drusenbildung an einem größeren Kristall. *B* einfacher, wetzsteinförmiger Kristall. Nach Zopf.

Imbricarsäure (Zopf 1901).

Lit.: Zopf XV, 58; XIV, 130.

Syn.: Haematommsäure Zopf XIV, 130.

Vorkommen: In *Parmelia perlata* (Ach.) Wainio Zopf XV, 58 und *P. locarnensis* Zopf XIV, 130.

Darstellung: Aus *Parmelia perlata* gewinnt man die Säure nach Zopf XV, 60 am besten durch Auskochen von je 50 g der zerschnittenen Flechte mit Benzin am Rückflußkühler.

Nach Abdestillieren bis auf die Hälfte und mehrstündiges Stehenlassen, läßt die Lösung Atranorsäure nebst einer grünlichen Verunreinigung ausfallen, die man beide abfiltriert. Nach noch weiterem Abdestillieren bis auf $^1/_4$ des ursprünglichen Volums und eintägigem Stehenlassen der Lösung im Kolben kristallisiert die Säure in kleinen farblosen Nadelpolstern fast rein aus und kann durch Umkristallisieren aus schwachem Alkohol vollends gereinigt werden.

Eigenschaften: Aus Äther-Petroläther erhielt Zopf bei langsamem Auskristallisieren polsterförmige Aggregate feiner Prismen, welche unter dem Mikroskop vierseitig erscheinen und am Ende mehr oder minder schräg abgeschnitten(Fig.51). Am schönsten erhält man diese Prismenformen aus dem Rückstand des Ätherauszuges der Flechte, wenn er mit Äther-Petroläther behandelt wird, und dabei etwas von den grünen Schmieren der Mutterlauge mit in Lösung geht; beim allmählichen Eindunsten dieser schmierenhaltigen Lösung erscheinen die Aggregate aus relativ großen, stark glasglänzenden Prismen zusammengesetzt.

Fig. 51.

Prismen eines aus Äther-Petroläther erhaltenen Aggregats der Imbricarsäure, 60fach. Nach Zopf.

Die Imbricarsäure schmilzt bei 115°. Sie zeigt keinen bitteren Geschmack. In Petroläther ist sie schwer, in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht, in warmem Äther und Alkohol sehr leicht und reichlich löslich.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid veilchenblau.

Mit Chlorkalklösung färbt sich die Säure nicht rot.

Wässrige Ätzalkalien, kohlensaure und selbst doppeltkohlensaure Alkalien lösen leicht und, wenn die Säure gut gereinigt ist, sämtlich ohne Gelbfärbung.

Wird die Lösung in verdünnter Kalilauge mit etwas Chloroform versetzt und gekocht, so nimmt sie rote Farbe an und fluoresziert schön grün.

Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne besondere Färbung.

Das Natronsalz entsteht, wenn man die Säure in wässriger Sodalösung löst und Kohlensäure einleitet, in Form einer Gallerte.

Latebrid (Hesse 1899).

Lit.: O. Hesse IX, 544.

Vorkommen: Angeblich in *Lepraria latebrarum* Ach. von Dolomit; doch ist diese Bestimmung, weil die Flechte auf diesem Substrat gar nicht vorkommt, falsch und es bleibt demnach noch festzustellen, mit welcher Flechte es Hesse eigentlich zu tun hatte.

Eigenschaften: Bildet aus Aceton umkristallisiert lange farblose blättrige, anscheinend dem rhombischen System angehörige Kristalle, die bei 128° schmelzen. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Alkohol, namentlich beim Erwärmen.

Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit wenig Eisenchlorid blaue Färbung, mit wenig Chlorkalklösung gelbliche Färbung, die bei weiterem Chlorkalkzusatz verschwindet.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe, welche beim Erwärmen rotbraun wird.

Unlöslich in Ammoniak, in verdünnter Kalilauge mit gelblicher Farbe löslich. In dieser Lösung erzeugt konzentrierte Kalilauge eine gelatinöse Fällung von Latebridkalium. Die Fällung schwindet aber nach kurzer Zeit, und nun findet sich in der Lösung Latebrarsäure, die man durch Ausfällen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther gewinnt. Sie kristallisiert in kleinen farblosen Nadeln und löst sich leicht in Äther und Alkohol. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch wenig Eisenchlorid blau. Kohlensaures Kalium oder Natrium lösen leicht, und aus dieser Lösung fällt die Säure auf Zusatz von Salzsäure in weißen Flocken aus.

Acolsäure (Hesse).

Lit.: Hesse XII, 343.

Vorkommen: Nach Hesse in *Acolium tigillare* (Ach), was aber noch der Bestätigung bedarf.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus, und wäscht den Auszug mit einer wässrigen Lösung von doppelt-

kohlensaurem Kali. Hierdurch wird die Säure als Kalisalz in weißen Flocken abgeschieden. Man filtriert sie ab, zersetzt sie mit Salzsäure und nimmt die hierdurch frei gewordene Acolsäure mit Ather auf, aus welchem sie beim Abdestillieren in weißen strahligen Kristallen kristallisiert.

Eigenschaften: In heißem Alkohol ziemlich leicht löslich und daraus beim Erkalten in Nadeln kristallisierend, die unter dem Mikroskop als sechsseitige Prismen erscheinen und an den Enden „durch rechtwinkelig aufgesetzte Pinakoïde abgestumpft sind." In heißem Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich.

Bei 176° unter Gasentwickelung schmelzend.

Alkoholische Lösung Lakmuspapier rötend, durch wenig Eisenchlorid purpurn, mit Chlorkalk keine Färbung gebend.

Kalilauge (verdünnte) löst farblos, kohlensaures Kalium erzeugt in dieser Lösung einen weißen flockigen Niederschlag des Kalisalzes, das sich in Wasser wenig, in Alkohol leicht löst.

Erwärmtes Ammoniak löst ohne Gelbfärbung, beim Erkalten scheidet sich ein großer Teil des Ammoniumsalzes in kleinen körnigen Kristallen ab. Beim Vermischen der warmen Auflösung der Säure in Ammoniak mit Chlorbaryumlösung entsteht das farblose kristallinische Barytsalz.

Lecidol (Hesse 1898).

Lit.: O. Hesse XI, 510.

Vorkommen: In *Lecidea cinereo-atra* Ach.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus, wäscht den Auszug mit Kaliumbikarbonat und fällt die Waschflüssigkeit mit Salzsäure. Die Fällung wird mit Äther aufgenommen, der beim Abdestillieren zwei kristallisierende Substanzen, das Lecidol und die Lecidsäure liefert. Löst man das Gemisch in kleiner Menge heißen Alkohols und versetzt die Lösung mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung, so kristallisiert Lecidsäure aus; das Filtrat hiervon gibt beim Eindunsten Lecidol. Die Reinigung wird durch Umkristallisieren aus kleiner Menge heißen verdünnten Alkohols bewirkt.

Eigenschaften: Aus Alkohol kristallisiert Lecidol in farblosen, atlasglänzenden Blättchen von 93° Schmelzpunkt.

In Äther, Alkohol, Chloroform und Kalilauge ist es leicht, in Natrium- und Kaliumkarbonatlösung sowie Ammoniak wenig, in Wasser- und Kaliumbikarbonat nicht löslich. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und wird durch wenig Eisenchlorid blauviolett, durch Chlorkalk blau fluoreszierend.

Leprarsäure (Hesse 1899).

Lit.: O. Hesse IX, 541; Zopf XX, 43.

Vorkommen: Angeblich in *Lepraria chlorina* Ach. Doch hatte Hesse *Lepraria chlorina* Stenh. vor sich, wie aus seiner Angabe hervorgeht, daß die Flechte auf Glimmerschiefer wuchs, was bei *chlorina* Ach. nie der Fall ist.[1])

Eigenschaften: Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 228°, leicht löslich in Äther, Chloroform, heißem absoluten Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung reagiert deutlich sauer und gibt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung irgendwelche Färbung. Aus Äther oder Chloroform kristallisiert sie in langen zarten Nadeln. In Kali- und Natronlauge, Soda- und Kaliumbikarbonatlösungen sowie in Ammoniak ohne Färbung löslich und daraus durch Salzsäure in weißen Flocken abscheidbar. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte farblos, beim Erwärmen entsteht erst eine gelbe, dann grüne, schließlich blaue Färbung.

Roccellarsäure (Hesse 1898).

Lit.: Hesse IX, 271.

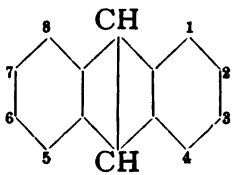
Vorkommen: In *Roccella intricata* (Mtg.) Darbishire.

Die nur sehr dürftig bekannte Substanz bildet farblose Blättchen, die im Exsikkator getrocknet bei 110° Grad schmelzen. Sie lösen sich leicht in starkem kalten Alkohol, wenig in verdünntem. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch wenig Eisenchlorid blauviolett, durch Chlorkalk nicht gefärbt. Wird die Lösung in verdünntem Ammoniak mit Chlorbaryumlösung oder Bleizuckerlösung vermischt, so entstehen weiße flockige Fällungen der betreffenden Salze, die sich zu kleinen Nadeln ausbilden.

[1]) Wie Zopf XX, 43 nachwies, kommt aber auch in letzterer Flechte keine Leprarsäure vor.

Unterreihe II: **Anthracenderivate.**

Sie leiten sich ab von dem Kohlenwasserstoffe Anthracen:



Durch zitronengelbe, ochergelbe, goldgelbe, gelbbraune, orangerote, zinnoberrote, chromrote, rubinrote, rotbraune oder violettbraune Farbe ausgezeichnet, geben sie mit Ätzalkalien purpurne bis violette, selten bräunlich-rötliche, mit konzentrierter Schwefelsäure purpurne, gelbrote oder grüne Lösungen und liefern mit Kalk- oder Barytwasser purpurne, purpurviolette oder violette, seltener braune, in Wasser unlösliche Verbindungen.

Bisher sind bekannt:

1. Parietin $C_{16}H_{12}O_5$
2. Solorinsäure $C_{15}H_{14}O_5$
3. Nephromin $C_{16}H_{12}O_6$
4. Orygmaeasäure
5. Rhodophyscin
6. Fragilin.
7. Endococcin.
8. Blasteniasäure.
9. Hymenorhodin.
10. Rhodocladonsäure.

Ihr Vorkommen ist für folgende Flechten festgestellt:

Theloschisteen:

Theloschistes flavicans (Sw.) Parietin
Xanthoria parietina (L.) „
„ *polycarpa* (Ehrh.) „
„ *lychnea* (Ach.) var. *pygmaea* Borr. Parietin.
Placodium cirrhochroum (Ach.) Parietin
„ *elegans* (Lk.) „
„ *murorum* (Hoffm.) „
„ *decipiens* Arnold „
„ *sympageum* (Ach.) „
Fulgensia fulgens (Sw.) „
Callopisma flavovirescens (Hoffm.) „
„ *arenarium* (Mass.) Blasteniasäure.
„ *percrocatum* (Arn.) „
„ *Jungermanniae* (Vahl) Parietin.

Physciaceen.

Physcia endococcina Kbr. { Rhodophyscin / Endococcin.

Peltigeraceen.

Solorina crocea (L.) Solorinsäure.
Nephromium lusitanicum (Schaer.) Nephromin.

Stictaceen.

Sticta orygmaea (Ach.) Orygmaeasäure.

Sphaerophoreen.

Sphaerophorus fragilis (L.) Fragilin.
„ *coralloïdes* Pers. Fragilin.

Lecanoreen.

Haematomma porphyrium (Pers.) Hymenorhodin.
„ *coccineum* (Dicks) „

Cladoniaceen.

Cladonia Flörkeana (Fr.) Rhodocladonsäure.
„ *coccifera* var. *pleurota* (Flörke) Rhodocladonsäure.
„ „ var. *stemmatina* Ach. „
„ *bellidiflora* (Ach.) Rhodocladonsäure.
„ *deformis* Hoffm. „
„ *incrassata* Flörke „
„ *digitata* Schaer. „
„ *macilenta* Hoffm. „
„ *bacillaris* Nyl. „

Bestimmungstabelle.

A. in konzentrierter Schwefelsäure mit anfänglich purpurner, bald aber grün werdender Farbe löslich.

1. in Sodalösung unlöslich: Endococcin.
2. in Sodalösung löslich: Rhodophyscin.

B. in konzentrierter Schwefelsäure mit purpurner oder himbeerroter, nicht grün werdender Farbe löslich.

1. in doppeltkohlensaurem Natron löslich: Orygmaeasäure, Blasteniasäure, Rhodocladonsäure.
2. in doppeltkohlensaurem Natron unlöslich:
   a) in Natronlauge unlöslich: Hymenorhodin.

b) in kalter Sodalösung unlöslich: Fragilin, Parietin.
c) in kalter Sodalösung löslich: Solorinsäure, Nephromin.

Parietin (Thomson. 1843).

Lit.: Schrader II; Herberger; Thomson I, 242—266; Rochleder und Heldt I, 12; Paternò V, 247; Lilienthal I, 23—51; O. Hesse IV, 178—188; X, 437—439. 447; XV, 557; Zopf VIII, 290. 291. 310; XIV, 119; XIX, 67. 69; XXI, 299. 300.

Syn.: Parmelgelb Herberger; Chrysophansäure Rochleder und Heldt (1843) I, 12; Physciasäure Paternò V, 254 (1882); Chrysophyscin Lilienthal I, 51 (1893); Physcion Hesse IV, 179; doch hat der Autor den Ausdruck selbst als unpassend bezeichnet (Hesse XVIII, 151 Anm.).

Vorkommen: Bisher nur in der Familie der Theloschisteen nachgewiesen:

Xanthoria parietina (L.) Th. Fries.
„ *polycarpa* (Ehrh.) Hesse X. 439.
„ *lychnea* (Ach.) var. *pygmaea* (Borr.) Zopf VIII, 310; XIX, 67.
Theloschistes flavicans (Sw.) Zopf XXI, 300.
Placodium (Gasparrinia) cirrhochroum (Ach.) Zopf VIII, 288.
„ „ *elegans* (Lk.) Thomson I, 266; Hesse X, 446; Zopf XIX, 69.
„ „ *murorum* (Hoffm.) Hesse X, 447.
„ „ *decipiens* (Arnold) „ X, 447.
„ „ *sympageum* (Ach.) Zopf XV, 299.
Fulgensia fulgens (Sw.) Zopf XIV, 119.
Callopisma flavovirescens (Hoffm.) Zopf VIII, 290.
„ *Jungermanniae* (Vahl) Zopf XXII, 90.

In den systematischen Flechtenwerken wird für eine große Anzahl von Flechten Parietin-Gehalt angegeben. Man stützt sich dabei lediglich auf die mit Ätzalkalien, sowie mit konzentrierter Schwefelsäure an gewissen gelben oder roten Flechten oder deren Teilen auftretende Rotfärbung. Diese Reaktionen reichen aber zur Erkennung des Parietins umsoweniger aus, als sie auch noch anderen Flechtenstoffen zukommen. Solange also jene Angaben nicht durch genauere

chemische Untersuchung geprüft worden sind, wird man sie als unzuverlässig anzusprechen haben.

Die Angabe Hesses (VI, 365), daß das Parietin in *Candelaria concolor* (Dicks.) vorkomme, ist von ihm selbst (VII, 1984) widerrufen worden, nachdem ich nachgewiesen, daß er *Candelaria concolor* (Dicks.) und die allerdings parietinhaltige *Xanthoria candelaria* (Ach.) miteinander verwechselte (Zopf VIII, 309).

Darstellung: Rochleder und Heldt zogen die Flechte mit alkoholischer Kalilauge aus, gossen den Auszug ab, neutralisierten mit Essigsäure und wuschen den gelben Niederschlag mit Wasser aus. Hierauf lösten sie ihn in alkoholischem Kali, fällten mit Essigsäure, wuschen den Niederschlag, trockneten bei 100° und kristallisierten wiederholt aus absolutem Alkohol um. Es ist aber sehr fraglich, ob die genannten Autoren bei einem so gewaltsamen Verfahren überhaupt Parietin bekommen haben. Jedenfalls sprechen ihre Analysenwerte nicht dafür.

Lilienthal verfuhr rationeller, indem er die Flechte mit Benzol auszog, das Lösungsmittel abdestillierte, den Rückstand wiederholt mit Petroläther behandelte, ihn wiederholt aus kochendem Benzol umkristallisierte und schließlich auf dem Filter mit Äther auswusch. Hesse IV, 179 verfuhr in der Weise, daß er die Flechte mit Äther auszog, diesen abdestillierte, den Rückstand auf dem Filter absaugte, so oft mit Petroläther auskochte und heiß filtrierte, als sich die Lösung beim Erkalten infolge von „Wachsabscheidung" noch trübte, dann zweimal mit verdünnter Sodalösung auskochte und den Rückstand zweimal aus heißem Eisessig umkristallisierte.

Eigenschaften: Das Parietin kristallisiert, wie bereits Lilienthal angab, aus der gesättigten Benzollösung bei allmählichem Verdunsten in kleinen strahligen Aggregaten von goldgelber Farbe.

Nach Lilienthal gehören die Kristalle dem rhombischen System an. Aus der heiß gesättigten Lösung in absolutem Alkohol erhielt ich die Kristalle in dünnen metallisch glänzenden kleinen Blättchen.

Den Schmelzpunkt gibt Paternò V, 247 zu 204°, Lilienthal I, 28 zu ca. 200°, Hesse IV, 180 zu 207°, Zopf VIII, 290; XIV, 119; XIX, 68. 71 zu 202° resp. 202—203° an.

Das Parietin gehört zu den relativ schwer löslichen Stoffen; am besten löst immer noch Chloroform, am schlechtesten Alkohol absolutus. Nach Lilienthal ordnen sich die indifferenten Lösungsmittel nach ihrem Lösungsvermögen wie folgt:

Chloroform	1 : 221	Schwefelkohlenstoff	1 : 1608
Aceton	1 : 442	Äther	1 : 4689
Benzol	1 : 820	Petroläther	1 : 6988
Eisessig	1 : 1091	absoluter Alkohol	1 : 11436

In wässrigen Lösungen kohlensaurer Alkalien ist die Substanz in der Kälte so gut wie unlöslich, beim Kochen werden nur Spuren gelöst. Verdünnte Kali- und Natronlauge dagegen lösen leicht und mit blutroter Farbe. Aus diesen Lösungen wird die Substanz durch jede Säure, auch schon durch Kohlensäure abgeschieden. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe; durch Wasserzusatz läßt sich die Substanz unverändert ausfällen.

Zusammensetzung: Die Analysen von Paternò V, Lilienthal I, 32 und Hesse IV, 180 und X, 447 lieferten für die bei 120° resp. 130—150° getrocknete Substanz folgende Werte:

Berechnet für: $C_{16}H_{12}O_5$		Gefunden: Paternò		Hesse				
		I	II	I	II	III	IV	V
C	67,60	67,33	67,66	67,37	60,42	—	67,21	67,27
H	4,22	4,73	5,08	4,27	4,10	—	4,55	4,27
OCH_3	10,91	—	—	—	—	10,24		9,92

Lilienthal					
I	II	III	IV	V	Mittel
67,66	67,85	67,97	67,71	67,76	67,79
4,81	4,91	4,77	4,86	4,91	4,87

Die von Thomson und von Rochleder und Heldt gefundenen Werte lauten:

	Thomson		Rochleder und Heldt	
C	65,87	65,85	68,45	68,65
H	4,85	4,87	4,56	4,59

sie lassen sich damit schlechterdings nicht vereinigen.

Die von Lilienthal nach der Siedemethode von Beckmann vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen ergaben M = 247 bezw. 264; obige Formel verlangt 286.

Acetyl- und Benzoylverbindungen des Parietins.

1. Eine Diacetylverbindung erhielt Lilienthal I, 41, indem er das Parietin mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid in einer Druckflasche bei 150° andauernd erhitzte. Das Reaktionsprodukt, das durch Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt worden war, schmolz bei 155° und stellte ein gelbes kristallinisches Pulver dar.

2. Eine ganz andere Diacetylverbindung wird nach Hesse IV, 182 erhalten durch zweistündiges Kochen des Parietins mit Essigsäureanhydrid. Grüngelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 183°, die in kochendem Alkohol schwer, in kaltem kaum löslich sind.

3. Die Monobenzoylverbindung entsteht nach Hesse IV, 182 durch mehrstündiges Erwärmen von 1 Teil Parietin mit 5 Teilen Chlorbenzoyl. Die erhaltenen Kristalle, durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, sind gelb gefärbt, schmelzen bei 171° und sind in heißem Alkohol und Eisessig schwer löslich.

4. Die Dibenzoylverbindung erhielt Hesse IV, 182 durch zweistündiges Kochen von 1 Teil Parietin mit 3 Teilen Chlorbenzoyl am Rückflußkühler. Durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig gereinigt, stellt die Verbindung bräunliche, bei 230° schmelzende Nadeln dar, welche in heißem Eisessig gut, in kaltem Eisessig wie in heißem Alkohol wenig löslich sind.

Spaltungsprodukte.

1. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 wird nach Hesse IV, 185 und X, 437 das Parietin gespalten in Protophyscion und Methyl.

Ersteres scheidet sich als gelbes Pulver ab, das man mit Wasser wäscht und aus Eisessig umkristallisiert.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$:		Gefunden:
C	66,67	66,84
H	3,70	4,03

Glänzende, bräunliche Nadeln vom Schmelzpunkt 198°, leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol, leicht in heißem Eisessig. In Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, Kalium- und Natriumkarbonat mit kirschroter Farbe löslich.

Beim zweistündigen Kochen von Protophyscion mit Eisessig entsteht nach Hesse IV, 185 eine ziemlich schwer kristallisierende Verbindung.

Wird Parietin längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so entsteht nach Hesse X, 437 Protophyscihydron.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	70,31	70,55
H	4,68	4,71

2. Wird Parietin mit 4 Teilen Eisessig und 4 Teilen rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 100° erhitzt, und das gebildete Chlormethyl von Zeit zu Zeit ausblasen gelassen, bis schließlich im Rohr kein Druck mehr entsteht, so erhält man nach Hesse ebenfalls Protophyscion. Aus heißem Eisessig soll sie in grünlich-metallischen Blättchen kristallisieren, was zu der Angabe Hesses IV, 185, die von bräunlichen Nadeln spricht, nicht stimmt. Der Schmelzpunkt wird aber wieder zu 198° angegeben.

Reduktionsprodukte.

1. Paternò V fand bei der Destillation des Parietins (Physciasäure Paternòs) mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff, der weder Anthracen noch Methylanthracen war.

Hesse X, 437 gibt an, daß er bei ähnlichen Versuchen keinen Kohlenwasserstoff erhielt.

2. Trägt man in die kochende Eisessiglösung des Parietins in kleinen Mengen Zinkstaub ein, so wird nach Hesse IV, 187 die Farbe schließlich blaßgelb. Aus der erkaltenden Lösung kristallisiert, zumal nach Zusatz von heißem Wasser, Physcihydron aus. Mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus heißem Eisessig oder Benzol umkristallisiert, bildet es hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 120°, welche kein Kristallwasser enthalten und sich leicht in heißem Alkohol lösen.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$		Gefunden:
C	71,11	70,64
H	5,18	5,38
OCH_3	11,48	10,47

Bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf das Physcihydron wird nach Hesse IV, 188 Protophyscihydron erhalten. Es kristallisiert aus Alkohol in

blaßgelben körnigen, bei 210° schmelzenden Kristallen, die sich leicht in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, nicht in Petroläther lösen.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$		Gefunden:
C	70,31	69,85
H	4,68	4,95

Verhalten zu schmelzendem Kalihydrat. Beim Erhitzen von 2 g Parietin mit 8 g Stangenkali und 4 g Wasser erhielt Hesse IV, 186 Physconsäure. Bläulich schwarzes Pulver, in Kali-, Natronlauge und Ammoniak mit blauschwarzer Farbe löslich, in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Auf dem Platinblech verbrennt es sehr schwer. Es schmilzt nicht und zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur. Aus der Lösung in Ätzalkalien wird die Säure durch Essigsäure in dunkelbraunen amorphen Flocken gefällt. An der Luft wird die alkoholische Lösung bald braun. Mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 erhitzt, entwickelt die Säure kein Jodmethyl und wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht acetyliert.

Berechnet für $C_{16}H_8O_6$:		Gefunden:
C	64,87	64,81
H	2,70	2,98

Verhalten zu Salpetersäure. Wird Parietin mit Salpetersäure von 1,38 spezifischem Gewicht oder mit rauchender Salpetersäure erwärmt, so entsteht nach Hesse IV, 183 ein gelbes kristallinisches Pulver von Mononitroparietin (Mononitrophyscion Hesse), während in Lösung Dinitroparietin bleibt und aus der Lösung durch Wasser in gelben Flocken ausfällt. Rochleder und Heldt sowie Lilienthal haben ebenfalls Nitroprodukte erhalten.

Methylparietin. Hesse X, 437 erhielt zwei Methylparietine, indem er 0,5 g Parietin mit 1 g gepulvertem Kalihydrat vermischte und zu dem Gemenge zirka 5 ccm Methylalkohol und überschüssiges Jodmethyl brachte. Die zugeschmolzene Röhre wurde 72 Stunden bei 50—55° gehalten. Die anfänglich purpurne Farbe der Lösung ward allmählich heller und es schied sich neben Jodkalium ein rotgefärbtes Kristallpulver ab. Nach Auswaschen mit Wasser wurde es

in heißem Eisessig gelöst. Beim Erkalten kristallisierte α-Methylparietin (α-Methylphyscion Hesse) aus, während β-Methylparietin in Lösung blieb und nach Zusatz von heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung in roten rundlichen Nadelgruppen erhalten wurde.

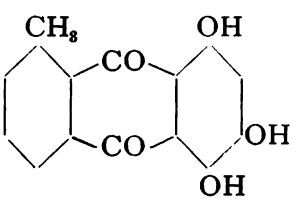
Das α-Methylparietin bildet, aus Eisessig erhalten, chromgelbe Nädelchen und langgestreckte Blättchen vom Schmelzpunkt 205°. Es enthält kein Kristallwasser. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird mit Kalilauge rot.

Berechnet für $C_{15}H_8(CH_3)_2O_5$:		Gefunden:
C	68,45	68,35
H	4,69	4,65

Das β-Methylparietin (β-Methylphyscion Hesse) schmilzt nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 178°. In Äther und Alkohol ist es leicht löslich, die alkoholische Lösung wird durch wenig Kalilauge nur schwach rot. Die Substanz vermag nicht zu sublimieren und verbrennt im Sauerstoffstrome sehr schwer.

Berechnet für $C_{15}H_8(CH_3)_2O_5$:		Gefunden:
C	68,45	68,64
H	4,69	4,67

Hesse X, 439 stellte für das von ihm als Spaltungsprodukt des Parietins erhaltene Protophyscion die Konstruktionsformel



auf, ohne jedoch, wie Liebermann I, 367 ausdrücklich betont, für diese Auffassung sichere Anhaltspunkte beizubringen. Die Folgerungen, welche Hesse an diese Formel knüpft, sind daher mit Vorsicht aufzunehmen.

Bei Hesse XVIII, 152 findet sich die gelegentliche Bemerkung, daß das Parietin „unter besonderen Verhältnissen" die auch aus Rheïn und Emodin erhaltbare Rheïnsäure $C_8H_8O_4$ liefert.

Sitz des Parietins. Es wird stets an den oberflächlichsten Gewebsteilen der betreffenden Flechten und zwar an der Rinde und der Apothecienwand sowie an der Oberfläche der Schlauchschicht abgeschieden und verleiht diesen Teilen eine heller oder dunkler orangene bis rotbraune Färbung. Alle parietinhaltigen Organe werden durch Kalilauge wie Barytwasser purpurn.

Gehalt. Aus *Xanthoria parietina* gewann Lilienthal nicht mehr als 0,5—0,9%, während Herberger 4% erhielt; aus *Placodium elegans* bekam Zopf $1^1/_2$—2%. Die staubige Form von *Pl. cirrhochroum* enthält 3—5%.

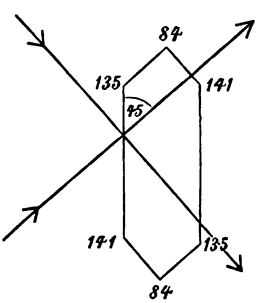
Solorinsäure (Zopf 1895).

Lit.: Zopf I, 111—114 und IV, 65—68.

Vorkommen: In *Solorina crocea* (L.), einer alpinen, laubartigen Erdflechte.

Darstellung: Man kocht die zerkleinerte Flechte mit Chloroform aus, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert den durch Absaugen an der Wasserluftpumpe von der Mutterlauge befreiten Rückstand zur Entfernung von Chlorophyll und Harz zuerst zweimal aus Benzol, dann wiederholt aus einem Gemisch von 2 Teilen Benzol und 1 Teil absoluten Alkohol um.

Fig. 52.



Eigenschaften: Prächtig rote, glänzende Kriställchen, in Masse etwa rubinfarben, aber mit einem Stich ins Rotbraune versehen.

Schmelzpunkt 199—201°. Die kristallographische Untersuchung von O. Luedecke (bei Zopf I, 112) ergab folgendes: „Die roten Kristalle (Fig. 52) sind tafelig nach einer Fläche; seitlich werden dieselben von Flächen begrenzt, welche vielleicht senkrecht auf der weit ausgedehnten Fläche stehen. Dieselben bilden miteinander die ebenen Winkel von 135°, 84° und 141°.

„Die Auslöschung liegt parallel der einen kurzen Kante a. Ist die Richtung dieser Kante parallel dem Polarisator (bei entferntem Analysator), so erscheinen sehr dünne Kristalle

tief dunkelbraun, steht dagegen die dazu senkrechte Richtung parallel dem Hauptschnitt des Polarisators, so erscheinen sie hellgelb. Die Kristalle zeigen somit einen recht bedeutenden Pleochroismus; bei dickeren Kristallen ist derselbe schwierig zu beobachten. Vielleicht sind die Kristalle monoclin."

Fällt man die heiß gesättigte und erkalten gelassene Benzollösung mit Alkohol, so erhält man feinste Nädelchen, welche in Masse rotgelb aussehen und sich zu einer papierartig aussehenden Masse zusammendrücken lassen.

Die Substanz ist unlöslich in kaltem und heißem Wasser, sehr schwer löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther, ein wenig besser in Petroläther, noch etwas besser, obschon nicht leicht, in Chloroform und in Benzol. Die Färbung aller dieser Lösungen ist rotgelb bis rotbraun.

Kali- und Natronlauge lösen leicht und mit violetter Farbe, Ätzammoniak und kohlensaure Alkalien mit purpurvioletter Farbe, letztere in der Kälte nur sehr schwer.

Aus den kalischen Lösungen wird die Substanz schon durch Kohlensäure gefällt, zeigt also nur schwachen Säurecharakter. Mit Barytwasser und Kalkwasser gibt die Säure unlösliche und dunkelviolette Verbindungen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit purpurner bis violetter, nicht grün werdender Farbe. Fügt man zu dieser Lösung viel Wasser, so fällt die Substanz als rotes Pulver anscheinend unverändert aus.

Spektroskopische Eigenschaften. Bei der Untersuchung hinreichend verdünnter Lösungen der analysenreinen Solorinsäure mittels des Zeiss'schen Spektralokulars bei Sonnenlicht ergaben sich folgende charakteristische Absorptionsspektra (Fig. 53, I, II, III).

1. Die sehr verdünnte Benzollösung, welche von gelber Farbe ist, zeigt in niederer Schicht nur ein einziges Absorptionsband; in etwas höherer Schicht werden zwei Bänder sichtbar, von denen das linke im Grün, das rechte im Blau liegt.

Beide Bänder sind durch einen Schatten verbunden, der mit zunehmender Schichtenhöhe stärker wird. Das linke Band ist ein wenig breiter und kräftiger als das rechte und hat sein Absorptionsmaximum etwa bei λ 495, während das rechte die stärkste Absorption etwa bei λ 462 zeigt (Fig. 53, I).

2. Die sehr verdünnte gelbgefärbte Chloroformlösung,

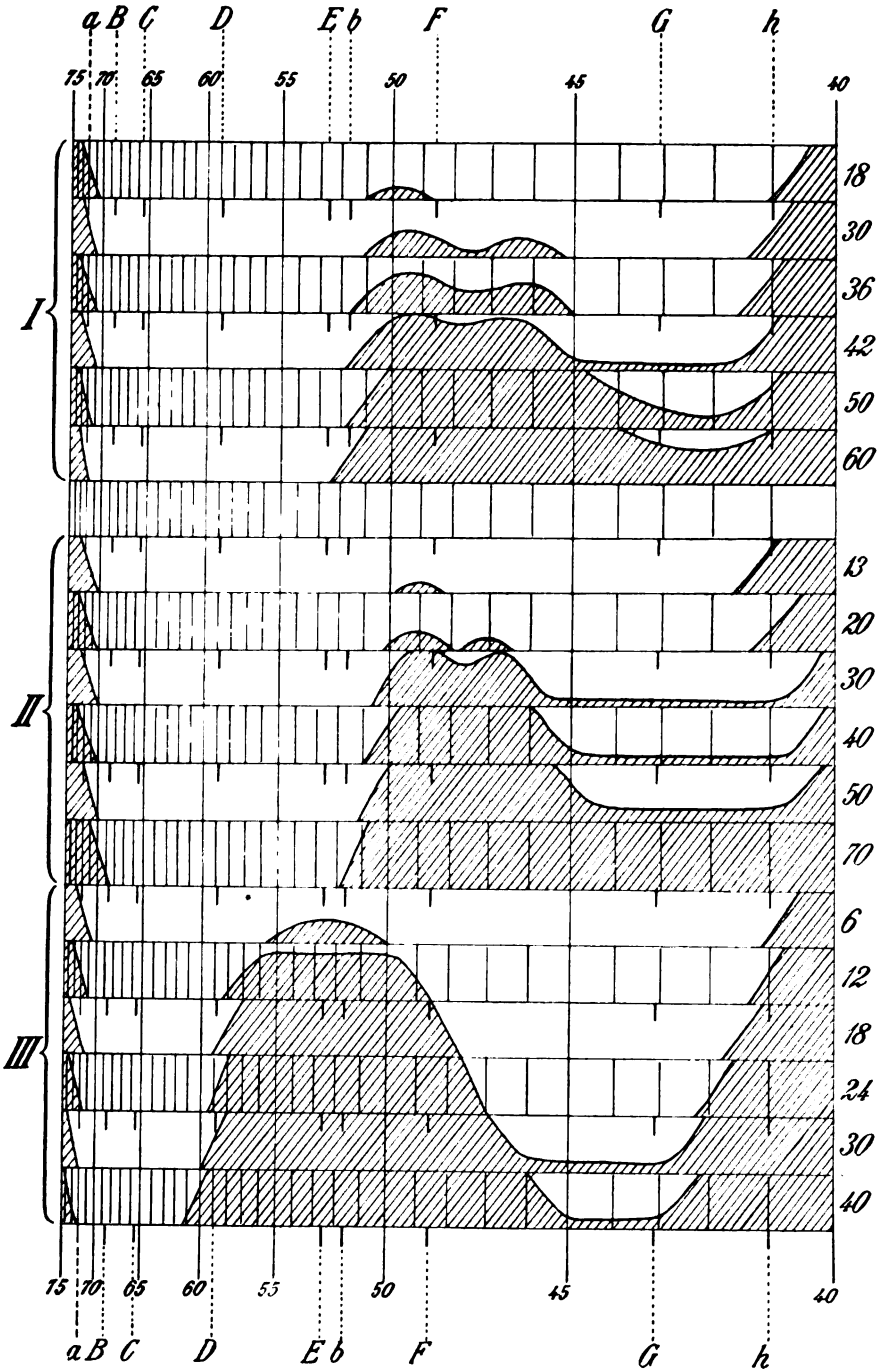

a B C D E b F G h
75 70 65 60 55 50 45 40
I
18
30
36
42
50
60
II
13
20
30
40
50
70
III
6
12
18
24
30
40
75 70 65 60 55 50 45 40
a B C D E b F G h

Fig. 53.

die in sehr niederer Schicht nur ein Absorptionsband zeigt, läßt in mittlerer ebenfalls zwei Bänder erkennen, von denen das linke etwas kräftiger ist als das rechte und sein Absorptionsmaximum etwa bei λ 490 liegen hat, während beim rechten Band die stärkste Absorption etwa bei λ 469 zu suchen ist (Fig. 53, II).

3. Die mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene purpurrote Lösung, durch konzentrierte Schwefelsäure stark verdünnt, zeigt wie aus Fig. 53, III hervorgeht, nur ein einziges sehr breites Absorptionsband, dessen Maximum der Absorption in sehr niederer Schichtenhöhe etwa bei *E b* liegt.

Die Analyse der Solorinsäure ergab folgende Werte:

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_6$;	für $C_{18}H_{14}O_5$	Gefunden: I	II	Mittel
C 65,65	65,68	65,61	65,97	65,79
H 5,17	5,13	5,13	5,21	5,17

Acetylprodukt.

Beim einstündigen Kochen der Solorinsäure am Rückflußkühler mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetylprodukt, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus absolutem, mit etwas Benzol versetztem Alkohol feinste seideglänzende, in Masse etwa orangerote, nach dem Zusammendrücken zwischen Fließpapier mehr goldgelb erscheinende Nädelchen bildet. Es schmilzt bei 147—148° zur rotbraunen Flüssigkeit. In absolutem Alkohol wie in Äther ist es sehr schwer, in Chloroform und Benzol ziemlich leicht löslich.

Die Analyse zeigte, daß zwei Acetylgruppen eingetreten sind.

Berechnet für $C_{22}H_{21}O_9$:	für $C_{19}H_{18}O_7$	Gefunden:
C 63,92	63,68	63,65
H 5,08	5,05	5,10

Verhalten zu Salpetersäure. Beim Kochen der Solorinsäure mit konzentrierter Salpetersäure erhält man einen gelben und einen farblosen Körper.

Sitz: Die Solorinsäure kommt stets nur im Mark der Flechte zur Ausscheidung, das infolgedessen intensiv chromrot, ziegelrot oder safranrot erscheint und der (rindenlosen) Unterseite des Thallus ihre schön rote Farbe verleiht. Die abgeschiedene Säure bedeckt die Markhyphen in Form

winziger roter Körnchen. Bei Zusatz von Alkalien lösen sie sich mit violetter Farbe, bei Zusatz von Barythydratlösung bleiben sie ungelöst und werden ebenfalls violett. Mit Salpetersäure nehmen sie gelbe Farbe an.

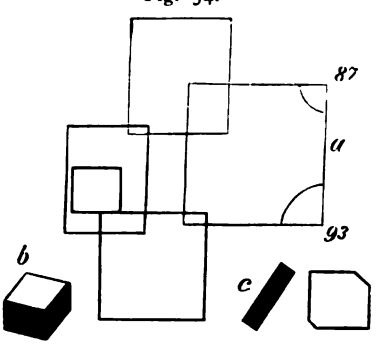
Orygmaeasäure (Zopf 1901).

Lit.: Zopf XIV, 124—126.

Vorkommen: In *Sticta Orygmaea* (Ach.).

Darstellung: Man zieht die Flechte mit Äther aus, destilliert den himbeerroten Auszug ab, behandelt den Rückstand zur Entfernung eines rotbraunen Harzes wiederholt mit kleinen Mengen kalten Äthers und zieht ihn hierauf mit wässrigem Natriumbikarbonat aus. Hierbei geht die Orygmaeasäure mit violetter Farbe in Lösung und kann mit Salzsäure ausgefällt werden. Die Reinigung des ausgewaschenen, schokoladen- bis kaffeebraunen Niederschlags geschah durch Umkristallisieren aus Äther. Man erhält hierbei metallisch glänzende winzige Platten (Fig. 54), die in Masse kupferrot bis braun aussehen, unter dem Mikroskop gelb bis gelbbräunlich erscheinen. Die Form der breiten Flächen ist rhombisch, der größere Winkel des Rhombus beträgt etwa 93°.

Fig. 54.



Orygmaesäure, aus der ätherischen Lösung erhalten in Form von Platten, deren breite Flächen rhombisch sind. *b* eine dicke Platte schräg von oben, *c* eine Platte von der Seite; 540fach. Nach Zopf.

Die Seitenflächen sind rechteckig und stehen senkrecht auf der breiten Fläche.

Die Säure schmilzt erst bei etwa 310° unter Zersetzung. In kaltem Äther, Chloroform, Benzol sehr schwer, in kaltem absoluten Alkohol, heißem Äther, Chloroform schwer löslich. Alle diese Lösungen sind himbeer- bis blutrot.

Die alkoholische Lösung wird durch Spuren von Eisenchlorid violettbraun bis sepiabraun.

Kali- und Natronlauge, Ammoniak- und Sodalösung lösen leicht und mit violetter Farbe, selbst wässriges Natrium-

bikarbonat löst ziemlich leicht mit derselben Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist purpurrot.

Salze.

Das Natriumsalz erhält man, wenn man die Lösung der Säure in verdünntem Natriumkarbonat mit einer starken Lösung von Natriumbikarbonat versetzt und das Ganze allmählich eindunsten läßt, in Form von Nadelrosetten und sphärokristallartigen Aggregaten mit violetter Farbe. Beim Zusammenbringen einiger kleinen Kriställchen der Säure unter dem Deckglas mit kleiner Menge von Sodalösung erhält man das Salz fast augenblicklich in Form feiner langer rosettig angeordneter Nädelchen, die bald zu dünnen Blättchen werden. In Alkohol absolutus ist es schwer, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Calcium- und Barytsalz werden erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung von Chlorcalcium bezw. Chlorbaryum versetzt. Sie kristallisieren in feinen, zu runden Aggregaten vereinigten Nädelchen, sind violett und im Wasser fast unlöslich.

Die Flechte enthält $1^1/_2$—2 % der Säure.

Rhodophyscin (Zopf 1892).

Lit.: Zopf IV, 47; XXI, 308.

Vorkommen: In *Physcia endococcina* Körber.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Chloroform aus, destilliert bis auf einen geringen Rest ab und läßt auskristallisieren. Den Rückstand behandelt man mit kleiner Menge absoluten Alkohols, um die Schmieren wegzuschaffen, und kocht ihn dann mit nicht zu viel absolutem Alkohol aus zur Beseitigung eines farblosen Körpers. Den übrig gebliebenen Teil löst man in Äther, wozu eine größere Menge nötig ist und schüttelt die Lösung im Scheidetrichter mit wässriger Sodalösung. Die sich schön purpurviolett färbende Waschflüssigkeit wird in Salzsäure filtriert, wobei sich das Rhodophyscin ausscheidet. Auf dem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet sieht es schön ziegelrot aus. Es läßt sich durch Umkristallisieren aus Benzol oder auch aus Eisessig reinigen.

Eigenschaften: Aus Eisessig kristallisiert Rhodophyscin in mikroskopisch kleinen Blättchen von kahnförmiger Gestalt. Die gleiche Blättchenform erhält man bei schnellem Auskristallisieren aus Chloroform; bei sehr langsamem Auskristallisieren entstehen bis zu 1 mm lange schmale Prismen.

Die Substanz schmilzt nicht, sondern verfärbt sich von 200° ganz allmählich und verkohlt schließlich über 260° hinaus, bei 280° ganz schwarz erscheinend.

In Äther ist der Körper auch beim Kochen sehr schwer löslich, etwas besser lösen in der Wärme Alkohol, Benzol, Chloroform: am besten lösen heißer Eisessig und heißer absoluter Alkohol. Sämtliche Lösungen sind mehr oder minder intensiv rotgelb, niemals rein gelb.

In wässrigem Natriumbikarbonat ist Rhodophyscin unlöslich, in Sodalösung löslich mit purpurroter bis purpurvioletter Farbe, in Kalilauge leicht und mit purpurvioletter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit purpurroter, dann violettbrauner, schließlich schön grüner.

Trägt man die Lösung tropfenweis in viel kaltes Wasser ein, so entsteht ein Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt gelbbräunlich erscheint. Er besteht aus einem roten Körper, der in Äther mit gelbroter Farbe löslich ist, ihm durch Waschen mit Sodalösung entzogen und aus der purpurnen Lösung durch Salzsäure gefällt wird, und einem in Äther unlöslichen amorphen olivenbraunen Stoffe.

Mit Barytwasser oder Kalkwasser erhält man unlösliche violette Verbindungen.

Sitz: Im Mark der Flechte, die zinnoberrote Färbung desselben bedingend.

Fragilin (Zopf 1898).

Lit.: Zopf IX, 343. 345; XXI, 282.

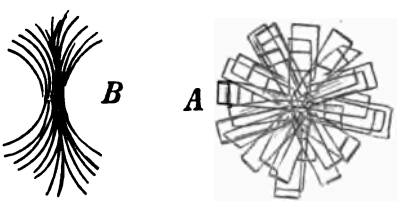
Vorkommen: Nach Zopf IX, 340 und 344 in *Sphaerophorus fragilis* (L.) und *Sph. corallöides* Pers.

Darstellung: Man zieht die Flechte wiederholt mit Äther aus und destilliert die vereinigten intensiv gelben Auszüge bis auf etwa $^1/_4$ des Flechtenvolums ab. Beim Erkalten und 24stündigem Stehen fällt in geringer Menge ein Kristallgemisch aus, das auf dem Filter mit kleiner Äthermenge ge-

waschen ockergelb aussieht. Behandelt man dieses mit wässriger Sodalösung, so wird Sphaerophorsäure weggeschafft und es bleibt das gelbe Fragilin zurück. Nach Auswaschen mit Wasser wird es durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig gereinigt.

Eigenschaften: Aus der heiß gesättigten Lösung in Eisessig kristallisiert es beim Erkalten in mikroskopisch kleinen rechteckigen Täfelchen, die bei durchfallendem Licht gelbgrünlich erscheinen. Sie sind häufig etwas gebogen und zu Rosetten gruppiert (Fig. 55). Dem bloßen Auge erscheinen die Gruppen ockergelb bis goldgelb. Die Auslöschungsrichtung steht parallel und senkrecht zur Längsrichtung der Täfelchen.

Fig. 55.



Fragilin aus der gesättigten Eisessiglösung kristallisiert. *A* eine Rosette von oben, *B* eine solche von der Seite gesehen; 300 fach. Nach Zopf.

In heißem Benzol ist das Fragilin gut, in kaltem weniger gut löslich. Kalter absoluter Alkohol und Äther lösen sehr schwer, in der Wärme etwas besser, kochender Eisessig löst gut, kalter schwer. Die Lösungen sind sämtlich intensiv gelb.

In kaltem wie in heißem wässrigen Natriumbikarbonat ist es völlig unlöslich, desgleichen in kalter Sodalösung, wogegen heiße, wenn auch schwer, mit rotvioletter Farbe löst.

Mit Kalilauge oder Natronlauge erhält man purpurviolette, mit konzentrierter Schwefelsäure purpurne (nicht grün werdende) Lösungen, mit Barytwasser wie mit Kalkwasser purpurviolette unlösliche Verbindungen.

Gehalt: Das Fragilin ist in den genannten Flechten in sehr geringer Menge vorhanden.

Blastenin (Hesse 1899).

Lit.: O. Hesse IX, 485; XIV, 549.

Vorkommen: Von Hesse in *Blastenia arenaria* Mass. aufgefunden, angeblich auch in *Bl. percrocata* Arn., doch fehlt dafür der sichere Beweis.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus und

wäscht den Auszug mit wässriger Lösung von Soda oder von doppeltkohlensaurem Kalium, der hierbei purpurrot wird; übersättigt die abgetrennte rote Lösung mit Salzsäure und schüttelt mit Äther aus. Beim Abdestillieren bleibt Blastenin zurück, das durch Umkristallisieren aus möglichst kleiner Menge von heißem Eisessig gereinigt wird.

Eigenschaften: Orangerote Kristallaggregate, welche aus kurzen sechsseitigen, an dem einen Ende durch ein Pinakoïd abgestumpften Prismen bestehen. Schmelzpunkt gegen 270°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther, Aceton und Chloroform. Die Lösungen sind orangerot.

Konzentrierte Kalilauge löst mit purpurroter Farbe, ebenso einfach- und zweifachkohlensaures Kalium und kohlensaures Ammoniak. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter, beim Erwärmen dunkel werdender Farbe.

Endococcin (Zopf 1892).

Lit.: Zopf IV, 47; XXI, 309.

Vorkommen: In *Physcia endococcina* Körber.

Darstellung: Man verfährt zunächst ganz so, wie beim Rhodophyscin angegeben, destilliert dann aber den mit Sodalösung entsäuerten Äther bis auf ein geringes Volum ab. Beim Eindunsten dieser mit etwas Alkohol versetzten filtrierten Lösung kristallisiert das Endococcin aus.

Eigenschaften: Aus Äther oder Äther plus Alkohol erhält man winzige Prismen von rein gelber oder gelbgrünlicher Farbe. Sie sind vierseitig und von lauter rhombischen Flächen begrenzt. Bei langsamem Auskristallisieren gruppieren sie sich meist rosettenförmig.

In Äther wie in Alkohol ist das Endococcin schwer löslich. In Natriumbikarbonat und in kalter Sodalösung ist es völlig unlöslich, durch Kalilauge wird es mit purpurner Farbe gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe.

Sitz: Im Mark der Flechte.

Hymonorhodin (Zopf 1905).

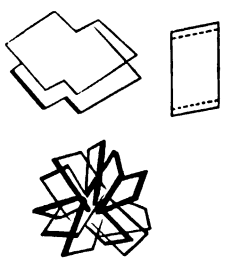
Lit.: Zopf XXII, 117—118.

Vorkommen: In *Haematomma porphyrium* (Pers.).

Darstellung: Man zieht die Flechte mit Äther aus und destilliert den Auszug bis auf ein der angewandten Flechtenmasse entsprechendes Volum ab. Beim Stehen im bedeckten Kolben sich abscheidende Kristalle entfernt man durch Filtration. Hierauf entsäuert man das Filtrat im Scheidetrichter mit doppeltkohlensaurem Natron und läßt es bis auf einen kleinen Rest eindunsten.

Es kristallisiert ein Gemisch von Zeorin, Atranorsäure, Leiphaemin und Hymenorhodin aus. Beim Auskochen dieses, von der dunklen Mutterlauge getrennten Gemisches mit wenig absolutem Alkohol bleiben Zeorin und Atranorsäure in der Hauptsache zurück, Hymenorhodin und Leiphaemin gehen in Lösung. Aus der heiß filtrierten Lösung fällt das Hymenorhodin zuerst aus und wird abfiltriert. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren aus Benzol.

Fig. 56.



Hymenorhodin-Kristalle, durch langsames Auskristallisieren aus Benzol erhalten, 540 fach. Oben rechts ein einzelnes Täfelchen, links zwei übereinanderliegende Zwillingskristalle, unten ein drusenartiges Aggregat von Täfelchen. Nach Zopf.

Eigenschaften: Aus Benzol kristallisiert es in rotgelben bis rotbräunlichen mikroskopisch kleinen, meist drusenartig zusammengehäuften Täfelchen (Fig. 56).

Die breit entwickelten Flächen zeigen die Gestalt von Rhomben, deren spitzer Winkel etwa 80° beträgt. Die schmalen randlichen Flächen haben ebenfalls rhombische Form. Die Auslöschungsrichtung halbiert anscheinend den spitzen Winkel des Rhombus. Es ist starker Pleochroismus von blassem Schwefelgelb zu intensivem Rotbraun zu bemerken. Aus heißem Alkohol erhält man weniger schöne Kriställchen. In Benzol ist die Substanz in der Kälte sehr schwer, in der Wärme leichter löslich, in heißem absolutem Alkohol schwer, beim Erkalten ausfallend. Kalilauge löst nicht und färbt die Kristalle purpurn bis violettbraun. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit purpurner bis purpurvioletter Farbe. Barytwasser löst weder noch verfärbt es. Das Hymenorhodin hat seinen Sitz in der Schlauchschicht der Apothecien, deren purpurrote Farbe es bedingt. Es sind speziell die Paraphysenköpfe, welche den Farbstoff abscheiden.

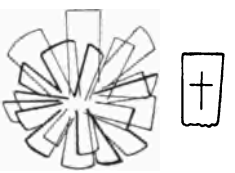
Rhodocladonsäure (Zopf 1907).

Vorkommen: In den scharlachroten Schlauchfrüchten von *Cladonia Flörkeana* (Fr.); *macilenta* Hoffm., *digitata* Schaer., *incrassata* Flörke, *coccifera* (L.) var. *pleurota* (Flörke), var. *stemmatina* Ach., var. *extensa* (Ach.), *bellidiflora* (Ach.), *deformis* Hoffm., *bacillaris* Nyl. var. *clavata* (Ach.) Wainio.

Darstellung: Man kocht die Köpfchen mit dem dreifachen Volum Eisessig anhaltend aus. Beim Erkalten des heiß filtrierten dunkelbraunen Auszugs in bedeckter Kristallisierschale fällt die Säure binnen einigen Tagen der Hauptmenge nach in Form einer ziegelroten Masse feinster Nädelchen oder Blättchen aus. Die Reinigung bewirkt man durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig oder besser noch aus kochendem Chloroform.

Eigenschaften: Bei langsamem Auskristallisieren aus dem ursprünglichen Auszuge erhält man die Säure in rosettenförmigen Aggregaten, welche aus mikroskopisch winzigen Platten von breiter Keilform bestehen (Fig. 57). Die Auslöschungsrichtung ist parallel und senkrecht zur Längsrichtung der Platten. Pleochroismus fehlt.

Fig. 57.



Schnelles Auskristallisieren aus Eisessig liefert lange schmale, meist dolchartig zugespitzte Blättchen.

Die Säure schmilzt nicht. Von 200° ab wird sie allmählich dunkler und erscheint bei etwa 300° verkohlt. Äther, auch kochender, löst kaum, kalter alsoluter Alkohol sehr schwer, kochender schwer mit ungarweinartiger, einen Stich ins Rote zeigender Farbe. Ähnlich verhält sich Aceton. Chloroform löst in der Kälte schwer, in der Wärme etwas besser, mit leuchtend gelber Farbe; Eisessig verhält sich ebenso. Kaltes Benzol löst äußerst schwer, kochendes nur wenig besser, mit gelber Farbe, Schwefelkohlenstoff kaum.

Verdünnte Kali- oder Natronlauge färben die Säure braunrot und lösen mit bräunlich-rötlicher, einfach- und doppeltkohlensaures Natron lösen mit himbeerroter Farbe. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure die Substanz unverändert aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv himbeerroter Farbe. Salpetersäure von 1,153 spez. Gewicht löst und färbt nicht.

In Soda gelöst reduziert die Säure Permanganatlösung schon in der Kälte.

Bei der Verbrennung der im Exsikkator getrockneten Säure ergaben sich folgende Werte:

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{12}H_8O_6$	$C_{14}H_{10}O_7$	
C	58,06	57,93	57,74
H	3,22	3,48	3,25

Nephromin (Hesse 1898).

Syn.: Emodin Bachmann II.

Lit.: Bachmann II; O. Hesse X, 444.

Vorkommen: Von Bachmann in *Nephromium lusitanicum* (Schaer.) aufgefunden, aber fälschlich für *Emodin* gehalten.

Darstellung: Der Rückstand des ätherischen Auszuges wird nach Befreiung von der Mutterlauge in heißem Eisessig gelöst, aus welchem zuerst Nephromin, dann Nephrin auskristallisiert. Das Nephromin wird dann durch Umkristallisieren aus wenig Eisessig gereinigt.

Eigenschaften: Kleine ockerfarbene Nadeln, leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, wenig in Petroläther. Es schmilzt gegen 196° unter Zersetzung.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelbroter, verdünnte Ätzalkalien und kohlensaure Alkalien lösen mit purpurroter Farbe, die letzteren etwas schwerer. Gleichzeitig tritt nach Hesse eine Zersetzung ein, bei der eine amorphe Substanz entsteht, die sich in jenen Alkalien mit derselben Farbe löst, wie das Nephromin. Mit Baryt- oder Kalkwasser erhält man nach Bachmann rote unlösliche Salze.

Elementaranalyse: Die bei 120° getrocknete Substanz gab Hesse bei der Verbrennung folgende Werte:

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6$:		Gefunden:
C	64,00	63,61
H	4,00	4,03

Hesse vermutet, daß die Substanz eine Methoxylgruppe enthält, hat aber keinen Beleg dafür gebracht. Auch die Behauptung, das Nephromin schließe sich verwandtschaftlich dem Parietin eng an, bedarf erst noch des Beweises.

Sitz: Im Mark der Flechte, das durch den obigen Stoff seine goldgelbe Farbe erhält, sowie in dem gleichfalls gelben Subhymenium.

Anhang zur Benzolreihe.

Pannarsäure-Gruppe.

Gemeinsam ist den Vertretern dieser Gruppe:

1. Die Grünfärbung mit Chlorkalklösung.
2. Die Blaufärbung oder Grünfärbung der alkoholischen Lösung durch Eisenchloridspuren.
3. Die Verfärbung der mit kalter konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Lösung beim Erwärmen durchs Gelbe, Grüne ins Blaue (Ausnahme: Porphyrilsäure).

Hierher gehören: Pannarsäure, Pulverarsäure, Strepsilin, Porphyrilsäure und vorbehaltlich Areolatin.

Pannarsäure (Hesse 1901).

Lit.: Hesse XIV, 541; XVI, 58.

Vorkommen: In *Pannaria lanuginosa* (Ach.).

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine Kristallmasse ab. Das Filtrat hiervon schüttelt man mit Kaliumbikarbonatlösung und fällt die abgetrennte Waschflüssigkeit mit Salzsäure.

In dieser Fällung befinden sich Oxyroccellsäure und Pannarsäure. Man setzt zu diesem Gemisch, das man vorher wäscht und dann in Wasser verteilt, Barytwasser bis zur eintretenden spangrünen Färbung der Kristallmasse, filtriert diese ab und kocht das Filtrat, dem man noch mehr Barytwasser zugesetzt hat, kurze Zeit im Kolben, vor Luft geschützt, filtriert die sich hierbei abscheidende gefärbte schmierige Masse nebst dem kohlensauren Baryt ab und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Hierbei scheidet sich die Pannarsäure ab.

Man reinigt sie durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol, dem man das gleiche Volum heißes Wasser zusetzt, und erhält so kleine weiße sechsseitige Nadeln, welche ihr Kristallwasser bei 100° leicht abgeben.

Zusammensetzung: Hesse fand die Formel $C_9H_8O_4$ für die wasserfreie und $C_9H_8O_4 + 2H_2O$ (resp. $1^1/_2 H_2O$) für die wasserhaltige Säure.

	Berechnet für $C_9H_8O_4$	Gefunden:	
C	59,97	60,57	60,32
H	4,48	4,34	4,01

Die Säure ist einbasisch, denn das Molekulargewicht (berechnet 180) wurde nach Beckmanns Siedemethode (Alkoholische Lösung) zu 176 ermittelt, während das Äquivalentgewicht auf dem Wege der Titration mit Kalilauge zu 175 gefunden wurde.

Eigenschaften: Die wasserfreie Pannarsäure schmilzt bei 224°. In heißem Alkohol ist sie leicht, in Chloroform, Benzol und Aceton wenig, in Äther ziemlich schwer löslich.

In Kalilauge, Barytwasser und verdünntem Ammoniak löst sie sich mit gelblicher bis rötlicher, in konzentriertem Ammoniak mit orangeroter, dann rotbrauner Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen mit anfangs gelber, schließlich blauer Farbe, worauf ein stahlblauer Niederschlag entsteht, für den Hesse die Formel $C_8H_6O_3 + 3H_2O$ angibt.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Die Lösung in verdünntem Ammoniak gibt mit Bleizuckerlösung einen weißen flockigen, bald rötlich werdenden Niederschlag; mit einer Lösung von salpetersaurem Silber einen schwarzen Niederschlag und Silberabscheidung.

Wird Pannarsäure mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 erhitzt, so färbt sich letztere, ohne gefärbte Dämpfe zu entwickeln, gelb und scheidet beim Erkalten einen gelben pulverigen Niederschlag ab.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel entsteht weder Jodsilber (ein Zeichen, daß kein Methoxyl vorhanden ist) noch Orcin oder ein diesem ähnlicher Körper.

Bei der trocknen Destillation im Kohlensäurestrome erhielt Hesse XVI, 58 das Pannarol $C_8H_8O_2$.

Aus verdünntem Alkohol kristallisiert es in kleinen weißen Nadeln, welche bei 176° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sich vollständig verflüchtigen.

In Äther, Alkohol und Aceton ist es sehr leicht löslich.

Die alkoholische Lösung färbt blaues Lakmuspapier nicht rot und wird mit wenig Eisenchlorid blaugrün.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe und diese Lösung gibt beim Erhitzen denselben stahlblau gefärbten Körper, den man auch beim Erhitzen der Pannarsäure selbst mit konzentrierter Schwefelsäure erhält.[1])

Pulverarsäure (Hesse 1899).

Lit.: O. Hesse XI, 546.

Syn.: Die Säure ist wahrscheinlich identisch mit Hesses Pannarsäure.

Vorkommen: In *Lepraria farinosa* (Ach.).

Darstellung: Man zieht die Flechte mit heißem Äther aus und schüttelt den Auszug mit einer Lösung von Kaliumbikarbonat. Diese Lösung nimmt Pulverarsäure und Oxyroccellsäure auf, welche durch Salzsäure gefällt werden. Wird nun das Kristallgemisch in Ammoniak gelöst und die Lösung mit Chlorbaryum ausgefällt, so erhält man oxyroccellsauren Baryt, den man abfiltriert und hat im Filtrat das Ammoniaksalz der Pulverarsäure. Nach Übersättigen des Filtrats mit Salzsäure wird es mit Äther geschüttelt, der beim Abdestillieren Pulverarsäure hinterläßt, welche durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt wird.

Eigenschaften: Feine weiße Nadeln, welche sich leicht in heißem Alkohol und Aceton, wenig in heißem Eisessig, sehr schwer in heißem Benzol lösen und bei 234° schmelzen. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und färbt sich mit wenig Eisenchlorid blau, mit mehr Eisenchlorid schön grün, mit Chlorkalk dunkelgrün. In verdünnter Kalilauge löst sich die Säure farblos und leicht; konzentrierte Schwefelsäure löst zunächst ohne Färbung, beim Erwärmen aber wird die Lösung erst gelb dann grün, dann blau, und schließlich blaugrau.

Strepsilin (Zopf 1903).

Lit.: Zopf XVIII, 332.

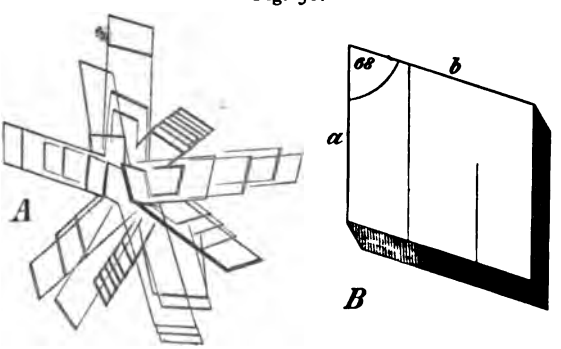
Vorkommen: In *Cladonia strepsilis* (Ach.).

[1]) Angesichts der gewaltsamen Art, deren sich Hesse bei der Darstellung der Pannarsäure bediente, ist vielleicht die Frage nicht müßig, ob die Säure in der Form, in welcher sie Hesse erhalten hat, auch wirklich in der Flechte vorkommt.

Darstellung: Man kocht die zerkleinerte Flechte wiederholt mit Äther aus, destilliert von den vereinigten Auszügen das Lösungsmittel fast ganz ab und läßt den Rest auskristallisieren. Die erhaltene Kristallmasse wird durch Waschen mit wenig kaltem Benzol von braunen Schmieren befreit und dann in kleiner Menge kochenden Eisessigs gelöst. Bei eintägigem Stehen fällt aus der Lösung ein Kristallgemisch aus, das durch Absaugen von der Mutterlauge befreit wird. Durch wässriges Natriumbikarbonat wird der eine Anteil der Kristallmasse entfernt, während Strepsilin zurückbleibt.

Eigenschaften: Das Strepsilin scheidet sich aus der eisessighaltigen Mutterlauge bezw. beim Umkristallisieren aus Eisessig in Form von winzigen bräunlichen Aggregaten ab, welche aus mikroskopisch kleinen, sich über einander schiebenden und meist rosettig anordnenden Platten bestehen (Fig. 58).

Fig. 58.



Strepsilin, aus Eisessig kristallisiert. *A* ein Aggregat von Platten, 50 fach; *B* eine einzelne Kristallplatte, 350 fach. Nach Zopf.

Jede Platte wird von sechs rhombischen Flächen begrenzt, von denen die gegenüberliegenden parallel sind. Der spitze Winkel der Breitflächen betrug etwa 68°. Die Auslöschungsrichtung liegt parallel der Seite *a*. Die Kristalle sind spaltbar parallel den schmalen Seitenflächen.

Mit Chlorkalklösung färben sich die Kristalle lebhaft olivengrün, bei gleichzeitiger Anwendung von Kalilauge spangrün. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 340° oder etwas höher.

In kochendem Äther sehr schwer, in kochendem absoluten Alkohol schwer löslich, wird die Substanz von kochendem Eisessig leicht gelöst, um beim Erkalten teilweis wieder auszufallen. Kalilauge löst leicht mit gelber Farbe, Sodalösung schwer, wässriges Natriumbikarbonat nicht. Barytwasser löst

ebenfalls nicht, färbt aber intensiv zitronengelb bis gelbgrün, dasselbe gilt von Baryumsuperoxydhydratlösung, zumal erwärmter. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, alsbald blau werdender Farbe, die sich zumal beim Schütteln ins Blaßrote bis Blaßviolette umändert.

Die alkoholische Lösung rötet schwach Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchloridlösung schön cyanblau. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht eine gelbe Lösung, die nach Zusatz von Chloroform nochmals erhitzt mehr rötlichgelb wird und grün fluoresziert.

Sitz: Wie schon Th. Fries fand und Wainio bestätigte, färbt sich die Rinde nach vorheriger Behandlung mit Kalilauge durch Chlorkalk blaugrün, ein Zeichen, daß hier das Strepsilin zur Abscheidung kommt.

Porphyrilsäure (Zopf 1906).

Lit.: Zopf XXII, 121.

Vorkommen: In *Haematomma porphyrium* (Pers.) und *H. coccineum* (Dicks).

Darstellung: Man zieht das Flechtenpulver mit Äther zweimal aus (auf je 60 g 2 Lit. Äther), destilliert die vereinigten Auszüge bis zur Hälfte ab und wäscht sie im Scheidetrichter wiederholt mit wässriger Kaliumbikarbonatlösung. Die Waschflüssigkeiten filtriert man in Salzsäure, wäscht den erhaltenen Niederschlag auf dem Filter aus, trocknet ihn und zieht ihn mit Benzol aus, löst ihn hierauf in kochendem Aceton, engt die Lösung ein und läßt erkalten. Die Säure scheidet sich hierbei in farblosen Flocken ab, die aus feinsten weißen Nädelchen bestehen. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man noch zweimal aus heißem Aceton um.

Eigenschaften: Aus Aceton kristallisiert die Säure in feinsten weißen Nädelchen, die sich auf dem Absaugefilter zu einer filzartigen Masse zusammenschmiegen.

Sie schmilzt bei etwa 298° zur dunkelbraunen Flüssigkeit, nachdem sie sich von etwa 270° an allmählich ins Rotbräunliche verfärbt hat.

In heißem Benzol ist sie sehr schwer, in absolutem Alkohol wie in Aceton in der Wärme leicht löslich, beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung leicht ausfallend. Kalter Äther löst ziemlich schwer, kochender etwas besser.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid rein cyanblau.

Kalilauge löst leicht und mit gelber Farbe, Sodalösung weniger leicht und ohne Gelbfärbung, Barytwasser färbt die Kristallmasse gelb, nicht grün und löst mit gelblicher Farbe.

Mit Chlorkalklösung werden die Kristalle grün (etwa olivengrün). Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne besondere Färbung; beim Erhitzen wird die Lösung schwach rotbräunlich, dann intensiver rotbraun, nicht grün. Die mit verdünnter Kalilauge erhaltene gelbe Lösung wird beim Erhitzen nicht wesentlich in der Farbe verändert, auch nach Zusatz eines Tropfens Chloroform tritt keine Rötung auf und damit auch keine grüne Fluoreszenz.

Beim Zusammenbringen der Kristalle mit Kaliumbikarbonatlösung unter Deckglas entstehen allmählich Gruppen mikroskopisch feiner Nädelchen des Kalisalzes.

In Sodalösung gelöst vermag die Säure Permanganatlösung schon in der Kälte sofort zu reduzieren.

Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen bis zum Schmelzpunkt (298°), entsteht aus der Porphyrilsäure ein charakteristisches Spaltungsprodukt (Porphyrilin), das aus der Schmelze beim Erkalten in farblosen, stark glasglänzenden schmalen Prismen kristallisiert. Sie sind meist vierseitig und dann von lauter rhombischen Flächen begrenzt. Unter Deckglas mit Chlorkalklösung zusammengebracht werden sie olivengrün und dann schnell braun, mit Barytwasser olivengrünlich, dann gelöst, Kaliumbikarbonat sowie konzentrierte Schwefelsäure lösen nicht, Kalilauge leicht.

Areolatin (Hesse 1903).

Lit.: O. Hesse XVI, 59.

Vorkommen: In *Pertusaria rupestris* (DC.).

Darstellung: Man zieht die Flechte mit Äther aus und wäscht die Lösung mit Kaliumbikarbonatlösung, worauf man abdestilliert. Die erhaltene Kristallmasse wird zur Reinigung mit wenig Alkohol abgespült und aus heißem Eisessig umkristallisiert. Beim Erkalten fällt Areolatin aus, während Areolin in Lösung bleibt.

Eigenschaften: Farblose, in Masse blaßgrünlich erscheinende Nadeln, welche kein Kristallwasser enthalten und bei 270° schmelzen. Wenig löslich in Äther, schwer in kochendem Alkohol, leicht in heißem Eisessig. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und wird mit Eisenchlorid dunkelgrün, dabei rotviolett fluoreszierend.

Zusammensetzung: Die Analyse ergab Hesse folgende Werte:

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_7 = C_{11}H_7O_6 . OCH_3$		Gefunden:
C	54,12	54,67
H	3,79	3,81
OCH_3	11,66	11,90

Der Körper löst sich weder in Soda noch in Ammoniak.

Spaltungsprodukte.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure tritt heftiges Schäumen ein und es entweicht Jodmethyl. Wird die Reaktionsflüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit wässrigem Natriumbisulfit behandelt und abdestilliert, so entsteht nach Hesse Areolatol, das aus Eisessig umkristallisiert wird. Es besitzt keinen Schmelzpunkt, denn von 220° ab sublimiert es. Es löst sich leicht in Alkohol und in Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure in weißen Flocken gefällt. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und wird mit wenig Eisenchlorid bräunlich-purpurn. Beim Trocknen verliert die Substanz Kristallwasser.

Berechnet für $C_9H_8O_4 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	9,09	11,38
Berechnet für $C_9H_8O_4$		Gefunden:
C	59,97	60,02
H	4,47	4,75

Das Areolatol würde somit isomer der Pannarsäure $C_9H_8O_4$ sein.

Stickstoffhaltige Flechtensäuren.

Picroroccellin (Stenhouse und Groves 1877).

Lit.: Stenhouse und Groves III.

Vorkommen: Angeblich in einer auf Kalk gewachsenen, stark bitter schmeckenden Varietät von *Roccella fuciformis* (Ach.)

Darstellung: Man zieht die Flechte zunächst mit Kalkmilch aus, um Erythrin zu entfernen, trocknet sie an der Luft, kocht sie nun mit Weingeist aus und destilliert diesen fast vollständig ab. Es bleibt eine teigige dunkle Masse zurück, die nach dem Erkalten zwischen einem Tuche abgepreßt und wiederholt mit kleinen Mengen starken Alkohols ausgekocht und abgepreßt wird, worauf man sie mit Benzin dreimal auskocht und endlich aus heißem Weingeist umkristallisiert. Beim Erkalten scheidet sich Picroroccellin in großen farblosen Prismen ab, verunreinigt mit federigen Büscheln eines zweiten Körpers, den man durch Abschlämmen wegschafft. Schließlich kocht man eventuell nochmals mit Benzin aus, um die letzten Chlorophyllreste zu entfernen und bewirkt die Endreinigung durch wiederholtes Umkristallisieren aus Weingeist.

Eigenschaften: Das Picroroccellin kristallisiert aus Alkohol in langen glänzenden Prismen. Es schmilzt bei 192—194°. In Wasser, Petroläther und Schwefelkohlenstoff unlöslich, löst es sich wenig in Äther und Benzin, mäßig in kochendem Alkohol. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es tiefbraun gefärbt, beim Erwärmen gelöst. Es schmeckt stark bitter!

Elementaranalyse: Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte folgende Werte:

Berechnet für $C_{27}H_{29}N_3O_5$		Gefunden:				Mittel:
C	68,21	68,13	68,03	—	—	68,08
H	6,11	6,38	6,24	—	—	6,31
N	8,84	—	—	8,63	8,50	8,56

Spaltungsprodukte.

1. Wenn man 10 g Picroroccellin mit 15 g Eisessig bis zum Lösen kocht, 6 Tropfen Salzsäure zusetzt und nun 15 Minuten am Rückflußkühler kocht, so erhält man Xanthoroccellin. Es kristallisiert beim Stehen der Reaktionsflüssigkeit reichlich aus und wird nach Auswaschen mit Wasser durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in kochendem Alkohol, löst es sich mäßig in heißem Benzin, wenig in heißem Schwefelkohlenstoff oder in Äther. Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

Berechnet für $C_{21} H_{27} N_2 O_2$		Gefunden:				
C	76,60	76,44	76,28	76,71	—	—
H	5,17	5,17	5,43	5,49	—	—
N	8,51	—	—	—	8,65	8,29

In kochendem Wasser, dem wenige Tropfen Natronlauge zugesetzt sind, löst sich das Xanthoroccellin, beim Erkalten kristallisiert es anscheinend unverändert aus. Von warmer konzentrierter Schwefelsäure wird es unter schöner Orangefarbe aufgenommen; durch Wasser wird es aus der Lösung unverändert gefällt. Löst man 5 g Xanthoroccellin in 10 ccm kochendem Eisessig, kühlt ab, setzt 5 ccm Salpetersäure von 1,45 spezifischem Gewicht zu und erwärmt im Wasserbade gelinde, so entwickeln sich salpetrigsaure Dämpfe und man erhält ein beim Abkühlen erstarrendes Produkt. Mit 30 ccm Weingeist gewaschen, löst es sich bis auf farblose Schuppen, die man auf dem Filter sammelt und mit kaltem Alkohol auswäscht. Die Schuppen kristallisieren in hexagonalen Platten, welche bei 275° schmelzen.

2. Beim Kochen von Picroroccellin mit verdünnter Natronlauge und Ansäuren der erkalteten Flüssigkeit erhält man einen farblosen Körper, der nach $C_{24} H_{25} N_2 O_8$ zusammengesetzt ist. Aus Schwefelkohlenstoff wird er in glänzenden großen Prismen erhalten vom Schmelzpunkt 154° und ist sehr wenig in Äther, mäßig in kochendem Benzin löslich.

3. Destilliert man Picroroccellin mit einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat, so geht ein nach Benzaldehyd riechendes Öl über, begleitet von etwas Benzoësäure.

Gefärbte Flechtensäuren von unbekannter Stellung.

Destrictinsäure (Zopf 1903).

Lit.: Zopf XVIII, 337; XXII 103—106.

Vorkommen: In *Cladina destricta* Nyl.

Darstellung: Man kocht die Flechte zur Entfernung von Usninsäure, Chlorophyll usw. mit Äther aus (auf 50 g Flechte 1 Liter Äther). Beim zweitmaligen Extrahieren mit viel Äther erhält man im wesentlichen Destrictinsäure, die beim Ein-

engen der Lösung in geringer Menge als indigoblaues Pulver ausfällt. Die Reinigung bewirkt man durch Waschen mit etwas Chloroform und durch Umkristallisieren aus kochendem Äther, den man durch Abdestillieren einengt.

Eigenschaften: Aus Äther erhält man die Substanz in Form von mikroskopisch winzigen Sphärokriställchen, die dem bloßen Auge als feines amorphes Pulver erscheinen. In kochendem Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform ist sie sehr schwer löslich, in Wasser unlöslich. Die Lösungen sehen rotviolett aus, die alkoholischen zeigen einen ausgesprochen rötlichen oder rotbräunlichen Ton. Die ätherische wie die chloroformische Lösung fluoresziert etwas ins Bläuliche resp. Violette. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe, Salpetersäure färbt die Substanz etwa violettbraun.

Der ätherischen Lösung läßt sich die Destrictinsäure durch Waschen mit Natriumbikarbonat entziehen. Zusatz von überschüssiger Salzsäure zu der Waschflüssigkeit bewirkt Ausfällung der Säure.

Sitz: In den Apothecien und Spermogonien der Flechte, die die Papierkapsel bei jahrelanger Aufbewahrung im Herbar lila oder violett färben, was außer mir auch H. Sandstede beobachtete.

Bellidiflorin (Zopf 1907).

Vorkommen: In *Cladonia bellidiflora* (Ach.) var. *coccocephala* (Ach.).

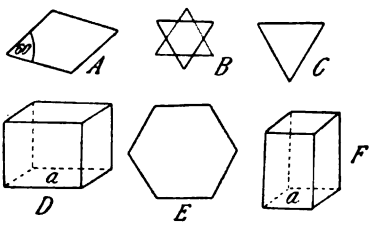
Darstellung: Man kocht die Flechte mit Aceton aus und destilliert den Auszug zum größten Teil ab, worauf man allmählich auskristallisieren läßt. Die Kristallmasse wird zur Entfernung von braunen Schmieren zwischen Filtrierpapier abgepreßt und in kaltem Benzol gelöst. Beim allmählichen Eindunsten kristallisiert neben Zeorin und Usninsäure Bellidiflorin aus.

Eigenschaften: Aus Benzol kristallisiert die Substanz vorwiegend in winzigen dicken vierseitigen Prismen mit rhombischer Grundfläche (Fig. 59 *D F*). Die Seitenflächen stehen senkrecht auf der Grundfläche *a*. Zwischen gekreuzten Nikols bleibt die Grundfläche bei jeder Drehung dunkel. Die Seitenflächen zeigen die Auslöschungen parallel und

senkrecht zu den Kanten. Manche dieser Prismen sind so niedrig, daß sie als dünne Platten erscheinen (Fig. 59 *A*).

Der stumpfe Winkel der rhombischen Grundfläche beträgt 120°. Nicht selten bildet die Grundfläche der Plattenformen ein gleichseitiges Dreieck (*C*); mitunter sind zwei solcher Dreiecke so übereinander gelagert, daß ein regelmäßig sechseckiger Stern entsteht (*B*). Aus der acetonischen Mutterlauge erhielt ich dünne Platten von der Form eines regelmäßigen Sechsecks (*E*), welche sehr niedrige Säulen darstellen. Nach dem Gesagten dürften die Kristalle dem hexagonalen System angehören. Dickere Platten erschienen rotbraun bis dunkelbraun, bei schwacher Vergrößerung schwarzbraun, dünnere gelbbräunlich. Auffällig ist der starke, von Rotbräunlich zu Olivengrün gehende Pleochroismus, der besonders bei den dicken, aus Benzol erhaltenen Kristallen hervortritt.

Fig. 59.



In Benzol ist die Substanz schon in der Kälte ziemlich gut löslich mit rotbrauner Farbe, Äther löst schwer, Petroläther kaum. Von Kalilauge wird sie mit gelber Farbe gelöst, in doppeltkohlensaurem Natron wie in konzentrierter Schwefelsäure ist sie unlöslich.

Placodin (Zopf 1895).

Lit.: Zopf II, 54.

Vorkommen: In *Placodium (Squamaria) melanaspis* (Ach.).

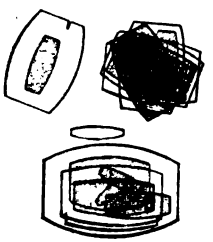
Darstellung: Man destilliert den ätherischen Auszug der Flechte auf ein geringes Volum ab. Das Placodin fällt hierbei als kupferrote Masse fast vollständig aus. Durch Waschen mit kaltem Äther und wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Alkohol, den man nach erfolgter Lösung stark einengt, läßt es sich vollständig reinigen.

Eigenschaften: Aus Äther kristallisiert die Substanz in sehr dünnen Blättchen von spindelförmigem Umriß, aus absolutem Alkohol in Form von meist breit-spindeligen Täfelchen, die an den Enden senkrecht zur Längsrichtung abge-

stutzt sind (Fig. 60). Die Täfelchen sind in Menge kupferrot mit metallischem Schimmer. Sie erscheinen deutlich pleochroitisch. Die Auslöschungsrichtung liegt parallel und senkrecht zur Längsrichtung der Kristalle.

Die Substanz schmilzt nicht, sondern verkohlt über 245° hinaus. Sehr schwer löslich in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Benzol, schwer in heißem Alkohol. Die alkoholische Lösung erscheint in verdünntem Zustande rein gelb, in konzentriertem ungarwein- oder sherryfarben. Verdünnte Natronlauge löst mit etwa violettbrauner Farbe, verdünntes kohlensaures Natron in der Kälte kaum, in der Wärme mit derselben Farbe. Aus dieser Lösung läßt sich der Körper durch Salzsäure ausfällen. In konzentrierter Schwefelsäure ist die Substanz ebensowenig löslich wie in Salzsäure, von konzentrierter Salpetersäure wird sie mit gelber Farbe gelöst. In der alkoholischen Lösung bewirkt eine Spur von Eisenchloridlösung keinerlei Farbenänderung.

Fig. 60.



Placodin aus Alkohol absolutus, 540 fach. Nach Zopf.

Sitz: In der braunen Schlauchschicht der Apothecien.

Chiodectonsäure (Hesse 1904).

Lit.: O. Hesse XVII, 497.

Vorkommen: Nach Hesse in *Chiodecton sanguineum* (Sw.) (Ch. *rubrocinctum* Ehrh.).

Darstellung: Man zieht die Flechte mit Äther aus und wäscht den Auszug mit Kaliumbikarbonatlösung. Aus der sich purpurn oder blauviolett färbenden Waschflüssigkeit läßt sich die Säure durch Salzsäure in scharlachroten Flocken abscheiden, die man mit kaltem Wasser auswäscht.

Eigenschaften: Schmelzpunkt unbekannt. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, ziemlich leicht in heißem Benzol (beim Erkalten sich in roten Schüppchen abscheidend) sehr wenig in Ligroin.

Die alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit Spuren von Eisenchlorid tintenschwarze Färbung. Sie wird übrigens durch Chlorkalklösung sofort entfärbt.

Bei der Elementaranalyse ergab sich:

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_5$:		Gefunden:
C	63,17	63,46
H	6,81	6,77

Talebrarsäure (Hesse 1903).

Lit.: O. Hesse, XVI, 68.

Vorkommen: In *Lepraria latebrarum* Ach., wie Hesse glaubte, doch habe ich bei meinen Untersuchungen nichts von dieser Säure vorgefunden und glaube daher, daß Hesse verunreinigtes Material der Flechte in Händen hatte.

Eigenschaften: Blaßgelbe vierseitige Prismen, welche bei 208° unter heftigem Schäumen schmelzen und schwerlöslich in heißem Alkokol, Eisessig, Äther, unlöslich in Benzol sind. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch wenig Eisenchlorid braunrot.

Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak lösen mit gelber, bald dunkelbraun werdender Farbe. Auch kohlensaures Kali und kohlensaures Natron lösen leicht. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe. Beim Eintragen der Lösung in kaltes Wasser fallen gelbe glänzende Nadeln von Talebrarsäure (Hesse) aus, die bei 182° schmelzen und an der Luft blind werden.

In Äther ziemlich gut, in Alkohol leicht löslich. Die Lösung in kochendem Wasser läßt beim Erkalten die Säure in langen glänzenden Nadeln fallen. Die alkoholische Lösung reagiert stark sauer und wird durch wenig Eisenchlorid dunkelgrün.

Chiodectin (Hesse 1904).

Lit.: O. Hesse XVI, 498.

Vorkommen: In *Chiodecton sanguineum* (Sw.) Wainio.

Darstellung: Man kocht die Flechte mit Äther aus, entsäuert ihn mit Kaliumbikarbonatlösung und destilliert ab. In dem Rückstande bemerkt man lange Nadeln von Chiodectin, verunreinigt mit einem roten amorphen Körper, den man durch Abpressen zwischen mit Alkohol befeuchtetem Fließpapier befreit, und mit einem farblosen amorphen Körper, der beim Lösen des Rückstandes in Chloroform großenteils zu-

rückbleibt, zum anderen Teile dadurch entfernt wird, daß man den Verdunstungsrückstand des Chloroforms mit Tierkohle vermischt und mit verdünntem Alkohol auszieht. Letztere Lösung wird abgedunstet und das Verbleibende mit stark erkältetem Chloroform behandelt, der nur das Chiodectin löst. Beim Verdunsten der Chloroformlösung bleibt die Substanz in blaßgelben Prismen zurück.

Eigenschaften: Indifferente bei 120° schmelzende Substanz, wenig löslich in kochendem, kaum in kaltem Alkohol. Aus Alkohol wie aus heißem Eisessig fällt das Chiodectin in körnigen Kristallen aus. In Aceton und Chloroform leicht löslich und daraus gut kristallisierend. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridspuren nicht gefärbt. In Ammoniak wie in Sodalösung löst sich das Chiodectin nicht, ebenso nicht in kalter konzentrierter Schwefelsäure, beim Erwärmen löst diese kaum etwas, das gleiche gilt von konzentrierter Salpetersäure, die keinerlei Einwirkung auf die Substanz zeigt. Weiteres ist über das Chiodectin nicht bekannt.

Dritter Abschnitt.

Physiologie und Biologie der Flechtensäuren.

1. Die Flechtensäuren als Produkt der Flechtensymbiose.

Wie bereits in der Einleitung betont wurde, stellen die Flechtensäuren Stoffe dar, welche den Lichenen eigentümlich sind, d. h. ausschließlich von ihnen erzeugt werden, in anderen Organismen also nicht vorkommen.

Früher war man anderer Anschauung. So glaubte man nachweisen zu können, daß die Chrysophansäure der Rhabarberwurzel und das Parietin (Flechtenchrysophansäure) der gelben Wandflechte (*Xanthoria parietina*) ein- und dasselbe Anthracenderivat darstellten.

Die aus *Cetraria islandica* auf Umwegen gewonnene Lichesterinsäure sollte in dem Fliegenpilz (*Amanita muscaria*) vorkommen. Ein in *Nephroma lusitanicum* erzeugtes Anthracenderivat sprach man an als identisch mit dem in der Rhabarberwurzel auftretenden Emodin.

Aber alle diese Behauptungen haben den sorgfältigen Nachprüfungen der Neuzeit nicht Stand zu halten vermocht.

Es entspricht also jedenfalls dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft, wenn wir sagen, daß bisher noch keine einzige Flechtensäure in irgend einem anderen pflanzlichen oder tierischen Organismus vorgefunden worden ist.

Die Fähigkeit der Flechten, so ganz besondere Stoffwechselprodukte zu erzeugen, liegt aller Wahrscheinlichkeit nach begründet in einem dem Konsortium-Charakter entsprechenden, eigentümlichen chemischen Zusammenwirken von Pilz und Alge.[1])

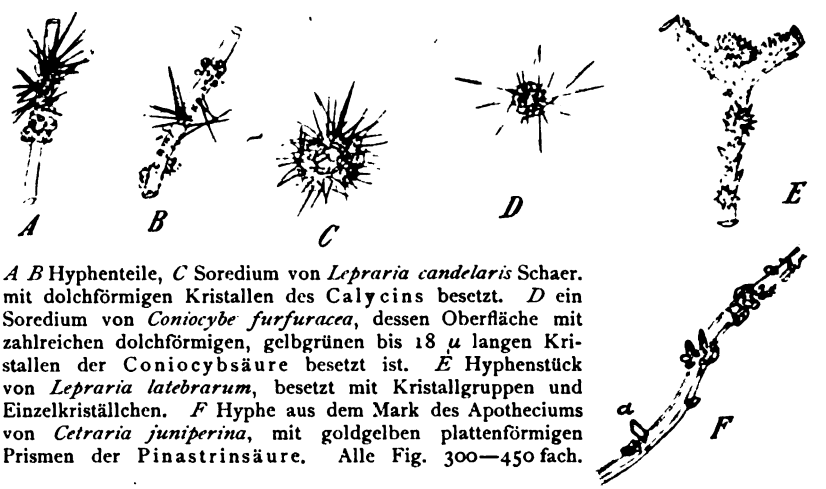
[1]) In den Fällen, wo die Flechtensäuren Ester darstellen, könnte man sich dieses Zusammenwirken etwa so vorstellen, daß die Alge den Alkohol liefert (z. B. in Form

Im übrigen darf man nicht vergessen, daß die Frage, ob wirklich ein Zusammenwirken von Alge und Pilz zur Erzeugung der Flechtensäuren nötig ist, nur auf dem bis jetzt noch nicht betretenen Wege des Experiments zu lösen sein dürfte.

2. Die Flechtensäuren als Auswurfsstoffe.

Den Flechtensäuren kommt in erster Linie die Bedeutung von Substanzen zu, welche im Stoffwechsel der Flechten keine Verwendung mehr finden. Sie werden daher, wie bereits im Jahre 1846 Knop und Schnedermann I, 366 beobachteten, zur Ausscheidung gebracht, haben also den Wert von Auswurfsstoffen (Excreten).

Fig. 61.



A B Hyphenteile, *C* Soredium von *Lepraria candelaris* Schaer. mit dolchförmigen Kristallen des Calycins besetzt. *D* ein Soredium von *Coniocybe furfuracea*, dessen Oberfläche mit zahlreichen dolchförmigen, gelbgrünen bis 18 μ langen Kristallen der Coniocybsäure besetzt ist. *E* Hyphenstück von *Lepraria latebrarum*, besetzt mit Kristallgruppen und Einzelkriställchen. *F* Hyphe aus dem Mark des Apotheciums von *Cetraria juniperina*, mit goldgelben plattenförmigen Prismen der Pinastrinsäure. Alle Fig. 300—450 fach.

Indessen findet die Ausscheidung niemals, soweit bekannt, an den Zellen des chlorophyllhaltigen Komponenten der Flechte, der Alge, statt; vielmehr erfolgt sie ausschließlich durch die Zellen des anderen Komponenten, des Pilzes.

Wie zuerst Schwendener I (III, 175) zeigte, und wie man

---

von Erythrit), der Pilz dagegen die Säure (z. B. in Form von Lecanorsäure). Es gibt nach Hesse in der Tat eine Flechtensäure, welche den Erythritester der Lecanorsäure darstellt, das ist das Erythrin. *Roccella*-Arten, die diese Substanz erzeugen, führen Algen der Gattung *Trentepohlia*, welche in der Tat Erythrit bilden (von Bamberger u. Landsiedl I, 571 für *Tr. Jolithus* sicher nachgewiesen). Es könnte also sehr wohl sein, daß der Pilz die Lecanorsäure liefert.

sich bei Anwendung starker Vergrößerungen leicht überzeugen kann, wird die Ausscheidung immer nur an der Oberfläche der Hyphenmembranen (Fig. 61) bewirkt.[1]) Wo letztere dicht zusammengefügt erscheinen wie in der Rinde, findet die Ausscheidung auch auf der Grenze der sich berührenden Membranen statt.

Was die Form der an den Hyphen abgeschiedenen Flechtensäuren anbetrifft, so glaubte man früher ganz allgemein, daß sie ausschließlich in den winzigsten Körnchen- und Stäbchenformen auftrete, die selbst bei stärksten Vergrößerungen deutliche Kristallgestalten nicht erkennen ließen.

Allein es lassen sich bei einer ganzen Reihe von Flechten relativ große und gut ausgebildete Kristalle an den Hyphenmembranen beobachten, namentlich an den Hyphen des Markes und an denen der leprösen Zustände (Fig. 61). Nicht selten findet man z. B. an den Hyphen von *Lepraria candelaris* Schaer. sowie von *Coniocyba furfuracea* Calycin- resp. Coniocybsäure-Kristalle von über 20 μ Länge.

Im allgemeinen findet die Ausscheidung sowohl an den Zellen der vegetativen Organe als auch an denen der Fruktifikationsorgane (Schlauchfrüchte, Spermogonien) statt. Es scheint dabei stets Bedingung zu sein, daß die betreffenden Zellen die Möglichkeit zu ausgiebiger Atmung haben. Diese Möglichkeit ist besonders gegeben an den luftumspülten Zellen der Rinde und der Hyphen des Durchlüftungsgewebes (Markes) wie auch an der Oberfläche der Hymenien der Schlauchfrüchte und an der Fruchtwand der Spermogonien.[2])

---

[1]) Die Annahme von Borzcow I, 22, wonach gewisse Flechtensäuren wie das Parietin (Flechtenchrysophansäure) im Zellinhalt der Flechtenhyphen ausgeschieden werden sollten, hat bereits Frank Schwarz I wiederlegt. — Nach Ansicht des letzteren käme die seitens der *Roccella tinctoria* erzeugte Roccellsäure im Innern der Algenzellen zur Abscheidung. Er stützt sich dabei auf die Tatsache, daß im Inhalt dieser Zellen nach Behandlung mit Alkannatinktur eine Rotfärbung beobachtet wird, wie sie allerdings die zu den Fettsäuren gehörige Roccellsäure unter denselben Verhältnissen ebenfalls gibt. Allein bei der genannten Färbung des Zellinnern handelt es sich um eine bloße Reaktion von Fett, das in den Zellen der Roccella-Alge (*Trentepohlia*) mehr oder minder reich vorhanden ist; die Roccellsäure wird von genannter Flechte an den Hyphen des Markes abgeschieden.

[2]) Die von Frank Schwarz I sowie von Zukal II, 12 gemachte, von Fünfstück I geteilte Annahme, wonach die Flechtensäuren besonders reichlich an den fortwachsenden Rändern und den fortwachsenden Spitzen der Flechten auftreten sollen, ist in dieser allgemeinen Fassung unhaltbar. Für die Usneaarten z. B. oder für die Par-

Dagegen scheinen die Hyphen der Gallertflechten, speziell von *Collema* und *Mallotium*, die, in das Gallertbett der dazugehörigen Alge eingehüllt, nicht den unmittelbaren Luftzutritt genießen, niemals Flechtensäure-Abscheidungen zu zeigen. Tatsächlich habe ich aus größeren Mengen von *Mallotium Hildenbrandii* bei völliger Erschöpfung mit Äther auch nicht eine Spur von Flechtensäuren erhalten können (Zopf XIV, 144).

Manche Flechten scheiden an den Zellen der Rinde wie an den Hyphen des Durchlüftungsgewebes (Mark) so reichlich Flechtensäuren ab, daß sie oft gänzlich inkrustiert erscheinen und man erst ein Lösungsmittel anwenden muß, um die Form der Zellen feststellen zu können.

3. Anteil der Flechtensäuren an der lufttrocknen Substanz der Flechten.

Die Flechtensäuren stellen bei manchen Flechten einen beträchtlichen Teil der lufttrocknen Substanz dar, bei anderen einen weniger beträchtlichen, bei noch anderen fehlen sie ganz.

So erhielt Hesse XIII, 456 aus *Parmelia coralloïdea* (Mey et Flotow) allein von Lecanorsäure 23 1/2 %; Zopf XX, 44 aus *Lepraria chlorina* Stenh. von Gneiß allein von der Vulpinsäure 10 1/2 %; Zopf XVII aus *Evernia prunastri* (L.) var. *sorediifera* Ach. insgesamt 8 1/2 % Flechtensäuren, von Atranorsäure allein 5,3 %; Zopf X, 299 aus *Alectoria ochroleuca* (Ehrh.) 8 % Flechtensäuren, wovon auf Usninsäure 5,5 %, auf Barbatinsäure 2,5 % entfielen; Zopf XV, 44 aus *Acarospora chlorophana* (Wahlbg.) insgesamt 5 % Flechtensäuren; Zopf aus *Physcia virella* bei vollständiger Erschöpfung mit Äther kaum 1/2 %; Zopf XIV, 145 aus *Mallotium Hildenbrandii* (Garovaglio) nichts von Flechtensäuren.

Bei gewissen Kalkflechten, die relativ große Mengen von oxalsaurem Kalk enthalten, ist der Gehalt an Flechtensäuren relativ gering, z. B. bei *Squamaria gypsacea, Sq. crassa, Thalloedema candidum.* Diese Tatsache legt die Möglichkeit nahe, daß bei solchen Flechten die reichliche Bildung der Oxalsäure auf Kosten der Flechtensäuren erfolgt.

---

melien läßt sich sogar mikroskopisch, speziell mikrochemisch, nachweisen, daß die Hyphen des Vegetationsscheitels bezw. der Vegetationskante im Vergleich zu den älteren Particen viel weniger von den betreffenden Ausscheidungsprodukten zeigen.

4. Die Flechtensäuren als Aufschlußmittel der Unterlage.

Als direkte Aufschlußmittel der Unterlage können die Flechtensäuren wohl kaum in Betracht kommen, weil das Gros dieser Substanzen sich durch völlige Unlöslichkeit in kaltem Wasser auszeichnet und die übrigen nur sehr schwer löslich sind.

Richtiger könnte auf den ersten Blick eine schon von Knop II, 173 geäußerte Vermutung erscheinen, nach welcher die typischen Flechtensäuren indirekt eine große Bedeutung als Aufschlußmittel hätten, insofern sie bei der Spaltung bezw. Oxydation Oxalsäure lieferten, mit deren Hilfe die anorganischen Verbindungen (insbesondere Tonerde und Eisenoxyd, für die Oxalsäure eines der besten Lösungsmittel darstellt) in Lösung gebracht würden.

Tatsächlich lassen sich ja gewisse Flechtensäuren, z. B. durch Kochen mit Salpetersäure, bis zur Oxalsäure oxydieren, aber ob das auch in der freien Natur, hier etwa durch Alkalien in Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft geschieht, darüber fehlt uns vorläufig noch jeder Anhalt.

Die in zahlreichen Flechten (siehe S. 173) vorkommende Fumarprotocetrarsäure wird unter dem Einfluß von Alkalien gespalten in die wasserlösliche Fumarsäure und in Protocetrarsäure. Es ist daher sehr wohl möglich, daß diese Spaltung in der freien Natur unter dem Einfluß des Ammoniaks der Atmosphäre und des Bodens erfolgt, und daß die so frei gewordene Fumarsäure zur Aufschließung mineralischer Bestandteile dient.

Gewisse Flechtensäuren, wie z. B. Salazinsäure, Scopulorsäure, Kullensissäure, werden durch heißes, andauernd einwirkendes Wasser so zersetzt, daß sich gelbe bis gelbbraune oder rotbraune wasserlösliche Zersetzungsprodukte bilden von Säurecharakter. Möglicherweise entstehen solche Spaltungsprodukte auch in den betreffenden Flechten, wenn diese durch Regen stark benetzt, und dann von der Sonne beschienen werden, so daß auch hier eine Einwirkung erwärmten Wassers auf jene Flechtensäuren eintritt. Die erwähnten säureartigen Spaltprodukte könnten dann in wässriger Lösung sehr wohl auf mineralische Bestandteile der Unterlage lösend einwirken.

5. Die chemischen Mittel zum Nachweis des Sitzes der Flechtensäuren.

Bei den Untersuchungen der Chemiker hatte sich herausgestellt, daß gewisse Flechtensäuren mit gewissen Reagentien auffällige Farbreaktionen geben. So färbten sich Erythrin und Lecanorsäure mit Chlorkalklösung intensiv blutrot. Das Parietin (Flechtenchrysophansäure) gab mit Kalilauge eine schön purpurrote Lösung, mit Baryt- oder Kalkwasser violette unlösliche Salze. Die Patellarsäure wurde durch Barytwasser dunkelblau.

Von diesen und ähnlichen Erfahrungen der Chemiker ausgehend, legten sich die Lichenologen Nylander, Lindsay und Th. Fries die Frage vor, ob man nicht mit Hilfe solcher Farbreaktionen eine Unterscheidung nahe verwandter Flechtenarten bewerkstelligen könne, und ob sich nicht auf diesem Wege der Sitz gewisser Flechtenstoffe im Flechtenkörper feststellen ließe.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben ein positives Resultat, und seitdem fanden mit Recht Kalilauge und Chlorkalk für sich oder in Verbindung mit einander zur Unterscheidung der Spezies und zum Nachweis der Ablagerungsstätte von Flechtensäuren vielfache Verwendung, während man Baryt- und Kalkwasser als Farbenreagentien bis in die neueste Zeit verschmähte, offenbar nur deswegen, weil jene Lichenologen von ihnen keinen Gebrauch gemacht hatten.

Anfänglich waren die Botaniker der auch heute noch viel verbreiteten Meinung, daß die purpurrote Kalireaktion gelber Flechten immer Parietin anzeigen, die rote Chlorkalkreaktion immer auf Erythrin deuten müsse. Diese Ansicht hat sich aber im Laufe der Zeit, als man zahlreichere Flechtenstoffe kennen lernte, als irrtümlich erwiesen.

Nur wenige Lichenologen wie Körber, J. Müller, Stein, Forssell, Jatta, Sydow haben sich den Farbreaktionen gegenüber streng abweisend verhalten, während die einsichtigeren, wie Arnold, Wainio, Hue, Zahlbruckner, Leighton, Crombie, Olivier, Harmand, Sandstede u. a. ihre Bedeutung sofort erkannten, sie immer und immer wieder anzuwenden strebten und dadurch neben Ny-

lander und Th. Fries zu einer schärferen Unterscheidung der Spezies beigetragen haben.

Wenn man den Sitz von Flechtensäuren durch Farbreaktionen feststellen will, wird es nötig, Querschnitte resp. Vertikalschnitte durch die betreffenden Thallusteile oder die Fruktifikationsorgane herzustellen, die nicht zu dünn sein dürfen, und unter Deckglas die Einwirkung des seitlich zugefügten Reagens zu beobachten, am besten bei schwächeren Vergrößerungen. Bei Verwendung von Chlorkalklösung geht die Reaktion auch an nicht zu dünnen Schnitten oft so schnell vorüber, daß man doppelt aufmerksam sein muß, wenn sie dem Auge nicht gänzlich entgehen soll.

Die mikrochemischen Reaktionen brauchen keineswegs immer Farbreaktionen zu sein. Alkalien und alkalische Erden können auch recht charakteristische farblose Verbindungen mit Flechtensäuren eingehen und zwar kristallisierende. Sind diese noch dazu unlöslich, so bieten sie ein weiteres wichtiges Mittel, um gewisse Flechtensäuren (z. B. Barbatinsäure) unmittelbar am Orte ihrer Abscheidung nachzuweisen.

Die Reagentien, welche man heutzutage zum Nachweis der Abscheidungsstätten der Flechtensäuren benutzt, sind folgende:

1. Alkalien: Kalilauge, Natronlauge, Sodalösung, Ammoniak, doppeltkohlensaures Kali, doppeltkohlensaures Natron.

2. Alkalische Erden: Ätzbaryt, Baryumsuperoxyd, Ätzkalk, Calciumsuperoxyd.

3. Unterchlorigsaure Salze (Hypochlorite): Chlorkalk, unterchlorigsaures Natron.

4. Mineralsäuren: Konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure.

1. Ätzbaryt $Ba(OH)_2$.

Man verwendet am besten eine gesättigte wässrige Lösung (Barytwasser), die in Gefäßen mit gut schließendem Stopfen aufbewahrt und vor dem Gebrauche filtriert wird, um etwa entstandenen kohlensauren Baryt zu entfernen. Statt Barytwasser kann man auch eine gesättigte wässrige Lösung von Ätzkalk $Ca(OH)_2$ (Kalkwasser) verwenden.

Diese Reagentien beanspruchen eine besondere Wichtigkeit, insofern sie mit den meisten Flechtensäuren intensiv gelbe, rote, violette, spangrüne, blaue Verbindungen liefern, welche in Wasser sehr schwer oder völlig unlöslich sind. Die betreffenden Flechtenstoffe werden unmittelbar an ihren Abscheidungsstätten in Form von Baryt- oder Kalkverbindungen fixiert[1]) und können daher nach ihrer Verteilung in den Geweben sehr genau studiert werden.

Mit Baryt- oder Kalkwasser liefern:

Gelbe Verbindungen:		Rostrote bis blutrote Verbindungen:
Atranorin	Hirtellsäure	Usnarsäure
Evernsäure	Alectorialsäure	Salazinsäure
Ramalsäure	Leprarin	Scopulorsäure
Thamnolsäure		Kullensissäure

Purpurviolette bis violette Verbindungen: Alle vom Anthracen sich ableitenden Flechtensäuren:		Blaue Verbindungen:
Parietin	Rhodophyscin	Patellarsäure
Solorinsäure	Orygmaeasäure	Diploschistessäure
Nephromin	Endococcin	
Fragilin	Blasteniasäure	

Blaugrüne (spangrüne) Verbindungen:[2])
Olivetorsäure

Bei mehr oder minder starken Vergrößerungen zeigen die Baryt- und Kalksalze vielfach ganz charakteristische Kristallformen, so z. B. das Barytsalz der Hirtellsäure (siehe diese).

2. Baryumsuperoxyd (Baryum peroxydatum) BaO_2.

Man verwendet auch hier am besten eine gesättigte wässrige Lösung, die am besten erwärmt wird. Olivetorsäure nimmt damit eine höchst intensive zitronengelbe Farbe an, die allmählich in spangrün übergeht. (Zopf.)

[1]) Diese Verbindungen sind entweder Salze der Flechtensäuren selbst, oder Salze ihrer Spaltungsprodukte.

[2]) Sie färben sich anfänglich gelb, werden dann aber allmählich spangrün.

3. Chlorkalk $Ca(ClO)_2$.

Man nimmt auf 1 Gewichtsteil Wasser 2 Gewichtsteile Chlorkalk. Da sich letzterer an Licht und Luft allmählich zersetzt, so hat man ihn in brauner oder mit schwarzem Papier umklebter Flasche aufzubewahren, die mit gut schließendem Pfropfen zu versehen ist. Von Zeit zu Zeit muß die Lösung erneuert werden.

Mit Chlorkalk liefern:

Blutrote, karmoisinrote oder rotviolette Färbungen:

Lecanorsäure	Glabratsäure	Olivacein
Erythrinsäure	Betaerythrin	Stictinin
Erythrin	Porinsäure	
Olivetorsäure	Olivaceasäure	
Gyrophorsäure		
Alectorialsäure		

Grüne Färbungen:

Pulverarsäure
Strepsilin
Porphyrilsäure

Blaue Färbung (nach vorhergehender Rotfärbung):

Diploschistessäure
Patellarsäure

4. Kalilauge KHO.

Die Lichenologen verwenden entweder eine Lauge, die 50% Ätzkali enthält, oder eine schwächere, z. B. 30proz.

Manche Flechtensäuren, wie z. B. Atranorsäure, Thamnolsäure, Evernsäure, Ramalsäure, Stereocaulsäure, Hirtellsäure usw. lösen sich darin mit gelber Farbe, andere wie die Anthracenderivate mit purpurroter (z. B. Parietin, Solorinsäure, Nephromin, Fragilin, Rhodophyscin, Endococcin, Blastenin). Man kann daher die Kalilauge benutzen, um für dergleichen Stoffe den Ort ihrer Bildung festzustellen. Indessen ist dieses Verfahren nicht genau, weil die genannten Stoffe mehr oder minder schnell hinweggelöst werden. Besser ist es schon, konzentrierte Kalilauge zu verwenden, da diese ebensogut färbt, aber nicht so schnell löst.

Viel rationeller ist es, wenn es sich um genaue Feststellung des Sitzes jener Säuren handelt, statt der Kalilauge, die sich auch durch Natronlauge ersetzen läßt, Barytwasser zu nehmen, da dieses mit den genannten Stoffen, wie schon oben betont, unlösliche Salze bildet.

Gut zu verwenden sind Kali- und Natronlauge für die Calycinreaktion. Calycin und Calycinreste enthaltende Flechtenstoffe, wie das Stictaurin, geben nämlich, wenn ihre Lösung in Chloroform oder Benzol mit Kalilauge oder Natronlauge geschüttelt wird, eine schön purpur- oder blutrote Alkaliverbindung (Zopf VI). Übrigens kann man auch statt des Alkali Baryt- oder Kalkwasser verwenden, wobei man eine ähnlich gefärbte Baryt- oder Kalkverbindung erhält.

An Schnitten von Flechten, die Calycin oder Stictaurin enthalten, färben sich die Gewebsstellen, wo diese Stoffe abgelagert sind, durch ein Gemisch von Chloroform mit Alkali oder der Lösung jener alkalischen Erden, gleichfalls purpurrot.

5. Doppeltkohlensaure Alkalien.

Wässriges doppeltkohlensaures Natron stellt nach Zopf XVI, 60 und Schulte I, 16 ein wichtiges Mittel zum Nachweis von Barbatinsäure in Geweben dar. Es liefert nämlich, mit dieser Säure zusammengebracht, ein farbloses Salz, welches in höchst charakteristischen Aggregaten kristallisiert. Sie stellen strahlig um ein Zentrum gruppierte Büschel dar, welche aus federig angeordneten gekrümmten Nädelchen bestehen. Letztere stellen sich bei stärkerer Vergrößerung als gekrümmte Flächen dar. Dichtere Aggregate solcher Art erscheinen etwa von sphaerokristallartigem Aussehen. Da das Natriumsalz in Wasser sehr schwer löslich ist, so bleibt es unmittelbar an der Stätte, wo die Barbatinsäure abgeschieden wurde, (Mark von *Usnea ceratina*, *Alectoria ochroleuca* usw.), liegen. (Siehe Barbatinsäure und die daselbst gegebenen Figuren 35 und 36.)

6. Kalilauge in Verbindung mit Chlorkalk.

Gewisse Flechtensäuren liefern mit Chlorkalklösung erst dann eine Farbreaktion, wenn sie vorher mit Kalilauge behandelt werden. Durch diese Behandlung wird eine Spaltung der betreffenden Flechtensäuren bewirkt, und hierbei entstehen Verbindungen, die mit Chlorkalk rot, violett oder orange werden.

Wenn also Querschnitte durch den Thallus von *Pertusaria faginea* nach vorheriger Behandlung mit Kalilauge durch Chlorkalklösung violett werden, so bedeutet dies, daß durch das

Alkali eine Spaltung der in jener Flechte enthaltenen Picrolicheninsäure erfolgt und hierbei eine orcinähnliche Substanz entstanden ist, die mit Chlorkalklösung violette Färbung annimmt. Oder wenn Querschnitte von *Parmelia glomellifera* Nyl. nach vorausgegangenem Betupfen mit Kalilauge durch Chlorkalklösung rote Färbung annehmen, so hat dies den Sinn, daß das in der Flechte vorhandene Glomelliferin durch das Alkali in einen mit Chlorkalk rot werdenden Stoff umgewandelt wurde.[1])

Schwefelsäure.

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich manche farblosen Flechtensäuren, wie z. B. Salazinsäure, Usnarsäure, Scopulorsäure mit anfänglich intensiv gelber, dann rot werdender Farbe. Flechtengewebe, die solche Säuren enthalten, färben sich daher ebenfalls rot. Aber diese Reaktion ist zum Nachweis des Sitzes solcher Säuren doch nicht recht brauchbar, da die Gewebe von der konzentrierten Schwefelsäure meist gelöst werden.

Mit Hilfe der angeführten Reagentien läßt sich nun feststellen, von welchen Gewebesystemen die Flechtensäuren abgeschieden werden. Im Allgemeinen findet die Abscheidung, wie oben bereits angedeutet, sowohl seitens der Gewebe des Thallus, als auch seitens der Gewebe der Fruktifikationsorgane statt.

Was zunächst den differenzierten Thallus anlangt, so werden die Abscheidungen der Flechtensäuren im allgemeinen nicht bloß an den Elementen der Rinde, sondern auch im Mark beobachtet. Doch ist hervorzuheben, daß manche Flechtensäuren ziemlich streng lokalisiert zu sein scheinen, entweder auf die Rinde oder auf das Mark.

Zu denjenigen Flechtensäuren, die, soweit bekannt, immer nur in der Rinde beobachtet werden, gehören z. B. Vulpinsäure, Rhizocarpsäure, Usninsäure, Parietin (Flechtenchrysophansäure), Atranorsäure, Thamnolsäure, Alectorialsäure. Soweit sie gefärbt sind, nehmen sie an der äußeren Färbung der Flechte meist erheblichen Anteil, wenn sie dieselbe nicht geradezu bestimmen, wie es z. B. der Fall ist bei dem intensiv

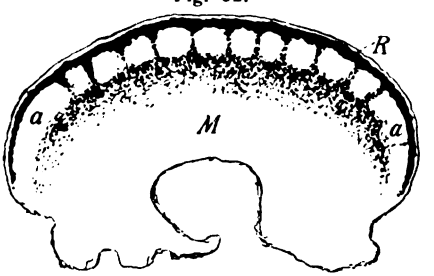
[1]) Die Reaktion ist übrigens an dieser Flechte häufig recht unsicher, weil das Glomelliferin nur in geringer Menge produziert wird.

gelbgrünen *Rhizocarpon geographicum*, der orangegelben *Xanthoria parietina*, dem zitronengelben *Callopisma vitellinum* usw.

Stets nur im Mark aufzutreten scheinen: Solorinsäure, Pinastrinsäure, Olivetorsäure, Gyrophorsäure, Evernsäure, Ramalsäure, Barbatinsäure, Lecanorsäure, Glabratsäure und andere.

Manche Flechtensäuren finden sich bei derselben Flechte teils in der Rinde, teils im Mark abgelagert, z. B. Salazinsäure, die in *Placodium alphoplacum* ihrer Hauptmenge nach in der Rinde auftritt, aber auch um die Algengruppen und im Mark, wenn auch hier spärlicher, erzeugt werden kann (Fig. 62). Das Stictaurin trifft man bei *Sticta aurata* im Mark und den Randsoredien an, bei *Callopisma vitellinum* aber in der Rinde.

Fig. 62.



80 fach. Vertikalschnitt durch einen Thalluslappen von *Placodium alphoplacum* bei auffallendem Licht gezeichnet. *R* Rinde, *M* Mark, *a a* Algenzone, die Algen sind weggelassen. Die schwarzen und punktierten Partien stellen salazininsauren Baryt dar, entstanden durch Behandlung des Schnittes mit Barytwasser. Wie man aus der besonders starken Rotfärbung der Rinde ersieht, wird hier die Salazinsäure am reichlichsten abgelagert, minder dicht erscheint ihre Ablagerung im Mark, wo sie nur in dem oberen, gegen die Rinde gewandten Teile des Querschnittes auftritt. Die Brücken zwischen Rinde und Mark sind zufällig in großer Regelmäßigkeit vorhanden, was nicht auf jedem Schnitt zu sehen ist.

Was die Schlauchfrüchte, speziell die Apothecien, anbetrifft, so lassen sie bekanntlich außer der Apothecienhülle gewöhnlich drei Gewebe unterscheiden: die Schlauchschicht (Hymenium), das subhymeniale Gewebe und das Hypothecium.

Im allgemeinen können von allen diesen Geweben Flechtensäuren abgeschieden werden. Seitens des Hymeniums erfolgen solche Abscheidungen immer nur an der Oberfläche, wo die atmosphärische Luft unmittelbar einwirkt, und zwar sind es die Enden der Paraphysen, welche die Abscheidung von Flechtensäuren besorgen.

Die Vertreter der Theloschisteen (*Theloschistes, Xanthoria, Callopisma, Gasparrinia, Fulgensia*) scheiden an der Oberfläche des Hymeniums gelbe oder rote Flechtensäuren ab (Stictaurin, Parietin). Für das Hypothecium haben die Lichenologen

eine Reihe von Fällen konstatiert, wo es sich um Abscheidung gelber, roter, brauner, violetter Flechtensäuren handelt. So wird nach Th. Fries im Hypothecium von *Mycoblastus sanguinarius* ein blutroter, bei *Lecidea Pilati* ein gelber, bei *Hypogymnia intestiniformis* nach Bitter eine gelbe Verbindung erzeugt.

Die meisten Lichenologen pflegen die färbenden Reagentien durch Symbole zu bezeichnen, die kürzer sind als die betreffenden chemischen Formeln.

So bedeutet K = Kalilauge KHO; CaCl oder noch kürzer C = Chlorkalk, $Ca(ClO)_2$.

Das Eintreten der Reaktion wird durch das Zeichen +, das Unterbleiben derselben durch das Zeichen — angegeben.

Da in dem Thallus die Rinde über dem Mark gelagert ist, so pflegt man das Zeichen für die Rindenreaktion über das Zeichen für die Markreaktion zu setzen, z. B.:

$$\text{K} \pm,\ \text{CaCl} \pm;\ \text{oder K} \mp,\ \text{CaCl} \mp;$$
$$\text{oder K} \dot{+}_{+},\ \text{CaCl} \dot{+}_{+}.$$

Vielfach setzt man, wo es nötig erscheint, dem + Zeichen noch den Farbton zu, z. B.:

$$\text{K} \begin{matrix} + \text{gelb} \\ + \text{rot} \end{matrix} \qquad \text{K} \begin{matrix} - \\ + \text{gelb} \end{matrix} \qquad \text{K} \begin{matrix} + \text{rot} \\ + \text{rot} \end{matrix}$$

Als Formel für die positive oder negative Kali-Chlorkalkreaktion benutzen die Lichenologen nach Nylanders Vorgange: K (CaCl) + resp. K (CaCl) —

Gewöhnlich setzt man noch den betreffenden Farbton hinzu, z. B. K (CaCl) + violett oder K (CaCl) + orange.

Die Farbreaktionen hat man auch, wie bereits angedeutet, vielfach mit Vorteil zur Unterscheidung der Spezies verwandt, nach dem Vorgange von Nylander und Th. Fries. Hier ein Beispiel:

Gyrophora	*torrefacta*	$C \mp$
„	*polyrrhiza*	$C \dot{+}_{+}$
„	*proboscidea*	$C \pm$
„	*erosa*	C =

Das bedeutet, die erste Flechte ist nicht in der Rinde, wohl aber im Mark, die zweite sowohl in der Rinde als im Mark, die dritte nur in der Rinde, nicht im Mark, die vierte

weder in der Rinde noch im Mark mit einem die Chlorkalkreaktion gebenden Stoffe versehen.[1])

6. Einfluß äußerer Faktoren auf Qualität und Quantität der Flechtensäuren.

Als äußere Faktoren kommen hauptsächlich in Betracht: 1. geographische Verhältnisse, 2. chemische und physikalische Beschaffenheit des Substrats, 3. Jahreszeit, 4. Insolation.

Die Frage, ob Verschiedenheiten in der geographischen Lage eine Änderung in der Qualität der Flechtensäuren bei derselben Spezies bewirken können, wurde an einer großen Anzahl von Vertretern aus den verschiedensten Flechtenfamilien geprüft. Es wird genügen, aus jeder Familie ein oder ein paar Beispiele heranzuziehen.

Calyciaceen.

Calycium trichiale f. *candelare* Schaer. (Lepraform) erzeugt Calycin auf Fichten in den Alpen (bei 1400 m Höhe) (Zopf I. 125. 128), wie an Bretterplanken in der norddeutschen Tiefebene (Hesse III, 1816, hier fälschlich als *Cyphelium chrysocephalum* bezeichnet).

Calycium chlorinum (Ach.) Lepraform = *Lepraria chlorina* Ach. erzeugt Calycin und Vulpinsäure auf Sandstein der sächsischen Schweiz, des nördlichen Schwarzwaldes und des Regensteins am Harz (Zopf I, 120).

Sphaerophoreen.

Sphaerophorus fragilis (L.) bildet Sphaerophorin, Sphaerophorsäure und Fragilin auf Granit der Achtermannshöhe im

[1]) Man hört die Lichenologen hin und wieder klagen, daß die Farbreaktionen mit Kalilauge unsicher seien, ebenso die mit Chlorkalklösung. So schrieb mir der verstorbene Lichenologe F. Arnold eines Tages, er habe Exemplare von *Alectoria cana* (Ach.), die mit Kalilauge nicht rot würden, sondern höchstens gelb, obwohl sie gestaltlich wie in der Farbe vollkommen identisch mit echter *A. cana* seien. Da sähe man wieder, daß die Kalireaktion nicht immer sicher sei. Ich selbst habe solche Exemplare genau chemisch geprüft und gefunden, daß sie mit echter *A. cana* gar nichts zu tun haben, denn sie enthielten massenhaft Psoromsäure, aber nichts von Bryopogonsäure, welche mit Kalilauge eine rote Verbindung gibt. Es handelte sich bei jenen Exemplaren vielmehr um *A. implexa* (Hoffm.). Die in dieser Flechte enthaltene Psoromsäure wird durch Kalilauge nicht rot, sondern nur gelb. Auch in anderen Fällen konnte ich die vermeintliche Unsicherheit in der Kalireaktion auf Verwechselung nahe verwandter Flechten zurückführen.

Harz, 900 m, wie auf Gneiß der 1280 m hohen Tafelsteinkuppe im Riesengebirge (Zopf IX, 340—344; XXI, 276—282).

Graphidaceen.

Lepraria latebrarum Ach. erzeugt Roccellsäure, Leprarin und Atranorsäure am Regenstein im Harz, am Lilienstein in der sächsischen Schweiz, im Teutoburger Walde und bei St. Ulrich in Gröden (Südtirol) in einer Höhe von 1500 m. (Zopf XIII, 317; XXI, 288).

Lecideaceen.

Von *Rhizocarpon geographicum* (L.) wird Psoromsäure und Rhizocarpsäure erzeugt, sowohl wenn die Flechte am Regenstein am Harz vorkommt, als auch, wenn sie in den Alpen (Vorarlberg) wächst (Zopf I, 114; Hesse XI, 526).

Umbilicariaceen.

Umbilicaria pustulata (L.) erzeugt Umbilicarsäure in Schottland (Stenhouse II, 218) bei Halle a. S. (Zopf IX, 332) im Schwarzwald (Hesse XIII, 462).

Gyrophora polyphylla (L.) erzeugt Umbilicarsäure und Gyrophorsäure auf den Bruchhauser Steinen im Sauerland (Zopf XIV, 140) wie im südlichen Schwarzwald (Hesse XIV, 543).

Cladoniaceen.

Cladina alpestris (L.) produziert Laevo-Usninsäure in Schweden bei Stockholm (Widmann I, 243) wie in den Alpen (Verwallthal bei 1400 m) (Zopf IX, 328).

Cladonia rangiformis Hoffm. erzeugt Atranorsäure und Rangiformsäure sowohl in Italien (Paternò II) als auch in Deutschland (Hesse IX, 274).

Thamnolia vermicularis (Sw.) enthält stets Thamnolsäure, mag sie nun auf der Schneekoppe im Riesengebirge oder in den Alpen wachsen (Zopf III; Hesse XI, 465).

Stereocaulaceen.

Stereocaulon alpinum Laurer erzeugt Atranorsäure und Stereocaulsäure auf dem Riesengebirgskamme bei 1200 (Zopf XIX, 75) wie in den Alpen Südtirols bei 2500 m (Zopf VII, 228).

Lecanoraceen.

Lecanora sulphurea (Hoffm.) erzeugt Usninsäure, Zeorin und Sordidin sowohl in Italien (Paternò I) als in Westfalen (Zopf XVIII, 322—327).

Lecanora varia (Ehrh.) bildet Usninsäure und Psoromsäure im Harz bei 600 m, wie in den Alpen bei 1200 m (Zopf VII, 273; XX, 49).

Haematomma ventosum (L.) enthält Usninsäure und Divaricatsäure, mag es nun auf dem Brockengipfel oder auf dem Großglockner wachsen (Zopf VII, 253; IX, 354; Hesse XIII, 467).

H. coccineum (Dicks.) von der schwedischen Halbinsel Kullen enthält gerade so wie die Flechte vom Regenstein am Harz Usninsäure, Atranorsäure, Zeorin und (in den Früchten) Hymenorhodin (Zopf II, 41—51; XXII, 124).

Squamaria saxicola (Poll.) erzeugt Usninsäure, Atranorsäure und Zeorin, mag die Flechte in Norddeutschland, bei Halle a. S., wachsen (Zopf II, 52) oder in Süddeutschland, bei Feuerbach in Württemberg (Hesse XI, 480).

Sq. crassa (Huds.) enthält Usninsäure und Psoromsäure, sowohl wenn sie in Sizilien wächst (Spica I) als wenn sie in den Alpen bei 1900—2000 m (Zopf VII; 246) oder im norddeutschen Hügellande bei 150 m (Zopf XIV, 117) gesammelt wird.

Theloschisteen.

Placodium elegans (Lk.) erzeugt Parietin auf Cockburn-Island unter 64° südlicher Breite (Thomson I, 266) wie in den Alpen (Hesse X, 446; Zopf XIX, 69).

Xanthoria parietina (L.) bildet Parietin in Rußland (Lilienthal I) wie in Mitteldeutschland (Rochleder und Heldt I, 12), in Schweden (Th. Fries) wie in den Alpen (Zopf).

Stictaceen.

Sticta aurata Ach. erzeugt Stictaurin in der nördlich-gemäßigten Zone (Frankreich) wie in der südlich-gemäßigten (Transvaal) (Zopf I, 46; XIV, 124).

Parmeliaceen.

Pseudevernia olivetorina Zopf enthält stets die bittere Olivetorsäure nebst Atranorsäure, sowohl wenn sie in den Alpen

bei 1900 m Höhe wächst, als auch wenn sie auf der fränkischen Hochebene vorkommt (Zopf XVII, 99—105).

Hypogymnia physodes (L.) erzeugt Atranorsäure, Physodalin (Physodsäure) und Physodalsäure in Norddeutschland, bei Halle a. S. und in der sächsischen Schweiz (Zopf VII, 287) wie in Süddeutschland (Hesse X, 414).

Parmelia subaurifera Nyl. produziert nach meinen Beobachtungen Lecanorsäure und Subauriferin in Schweden (Kullen) wie in den bairischen Alpen und in Mittel- und Norddeutschland.

Parmelia conspersa (Ehrh.) führt Usninsäure und Salazinsäure sowohl in den Alpen Südtirols bei 1300 m, als im Sauerlande in Westfalen und in Schweden (Zopf VIII, 282, sowie noch nicht veröffentlichte Resultate).

Parmelia omphalodes (L.) scheidet Atranorsäure und Lobarsäure ab im Fichtelgebirge (Knop II, 172) wie in Schweden (nach eigener, noch nicht veröffentlichter Untersuchung).

Cetrariaceen.

Platysma cucullatum (Bell.) enthält Usninsäure, Protolichesterinsäure und einen violetten Körper sowohl auf der Schneekoppe im Riesengebirge (1600 m) als auf der Seceda in Gröden (Südtirol) bei 2300—2400 m (Zopf X, 297; XVI, 39—48).

Cetraria islandica (L.) erzeugt Fumarprotocetrarsäure wie Protolichesterinsäure sowohl in Mitteldeutschland, bei Kissingen, als in Süddeutschland (Württemberg), als auch in den Alpen (Zopf XVI, 56; Hesse XVI, 26; XVII, 455).

Cetraria nivalis (L.) enthält stets Usninsäure, mag sie nun in Schweden (Widman I) oder in den Alpen (Zopf XIX, 63) gewachsen sein.

Ramalinaceen.

Evernia prunastri (L.) erzeugt immer Usninsäure, Atranorsäure und Evernsäure, mag sie nun in der nordwestdeutschen Tiefebene oder auf der fränkischen Hochebene oder in den Südtiroler Alpen bei 1100 m wachsen (Zopf VIII, 300; XVII, 115—117).

E. divaricata (L.) bildet Usninsäure und Divaricatsäure in den Alpen bei 1900 und 1300 m, wie im Riesengebirge bei 800 m (Zopf VIII, 303; XVII, 120).

Ramalina pollinaria (Westr.) enthält Usninsäure, Evernsäure und Ramalsäure in den südtiroler Alpen bei 1100 m, wie im Hügellande Württembergs (Zopf VIII, 306; Hesse IX, 248).

Usneaceen.

Usnea longissima (Ach.) bildet Dextrousninsäure und Barbatinsäure auf Buchen in den bairischen Alpen wie auf Fichten im Schwarzwald (Zopf VIII, 293; Hesse IX, 235; Schulte I, 15).

Usnea hirta (L.) erzeugt Dextrousninsäure, Hirtinsäure, Hirtellsäure und einen Bitterstoff, mag sie nun an alten Bretterplanken in der norddeutschen Tiefebene vorkommen oder in den Alpen an Fichten bei 800 m. (Zopf XVIII, 327—333 und 353.)

Alectoria ochroleuca (Ehrh.) scheidet Usninsäure und Barbatinsäure ab, mag sie auf dem Riesengebirge bei 1300 m wachsen (Zopf X, 299) oder auf dem Gipfel des Wirt am Arlberg bei 2300 m (nach noch nicht veröffentlichter Untersuchung).

Letharia vulpina (L.) erzeugt Vulpinsäure in Skandinavien (Möller und Strecker I) wie in den Alpen bei 2000 m Spiegel I).

Aus vorstehenden zahlreichen Befunden, denen sich noch viele andere anreihen ließen, dürfte mit einiger Sicherheit der Schluß zu ziehen sein, daß die Qualität der Flechtensäuren derselben Spezies von der geographischen Verbreitung unabhängig ist.

Die Frage, ob durch Verschiedenheit des Substrats eine Verschiedenheit in der Qualität der Flechtensäuren bei derselben Spezies hervorgerufen werden kann, ist ebenfalls an einer größeren Anzahl von Vertretern aus den verschiedensten Familien geprüft worden. Hier einige Beispiele:

Graphidaceen.

Lepraria latebrarum (Ach.) erzeugt Leprarin, Roccellsäure und Atranorsäure auf Sandstein wie auf Porphyr (Zopf XIII, 317; XXI, 288).

Lecideen.

Biatora lucida (Ach.) erzeugt Rhizocarpsäure auf Urschiefer im Sauerlande wie auf Quadersandstein der sächsischen Schweiz. (Zopf II, 118; VII, 237; XXI, 285).

Stereocaulaceen.

Stereocaulon alpinum Laurer von Granit, Gneiß und Glimmerschiefer scheidet gerade so wie die Kalk bewohnende Flechte Atranorsäure und Stereocaulsäure ab (Zopf II, 57; VII, 228; XIX, 75).

Lecanoreen.

Candelaria vitellina (Ehrh.) bildet Stictaurin sowohl auf altem Holz als auch auf Gestein (Zopf I, 123 124; X, 289).

Haematomma leiphaemum (Ach). erzeugt Atranorsäure, Zeorin, Leiphaemin und Leiphaemsäure auf Baumrinden wie auf Gestein (Zopf XV, 46–48; XVIII, 347–350).

Squamaria crassa (Dicks.) scheidet Usninsäure und Psoromsäure ab, sowohl beim Wachstum auf Dolomit als auch auf Wellenkalk (Zopf VII, 246; XIV, 117.)

Theloschisteen.

Xanthoria parietina (L.) produziert stets Parietin, mag sie nun auf Steinmauern oder an Rinden der verschiedensten Laubbäume, oder an bearbeitetem Holze wachsen (kranke Exemplare dagegen können mehr oder minder vollständig parietinfrei sein).

Parmeliaceen.

Seitens der *Pseudevernia furfuracea* (L.) findet stets Abscheidung von Atranorsäure, Physodalin (Physodsäure) und Furfuracinsäure statt, mag die Flechte nun auf Rinden von Gymnospermen *(Pinus silvestris)* oder Angiospermen (z. B. *Betula alba, Acer pseudoplatanus, Tilia)* oder endlich auf Sandstein wachsen (Zopf XVII, 99—105).

Hypogymnia physodes (L.) ist zur Erzeugung von Atranorsäure Physodalin (Physodsäure) und Physodalsäure nach meinen Untersuchungen auch dann befähigt, wenn sie statt auf Baumrinden auf Sandsteinmauern wächst.

Hesse XVI, 46 fand in der *Parmelia olivetorum* Nyl., die bei Ehingen in Württemberg auf Buchen gesammelt war, Atranorsäure, Olivetorsäure und Olivetorin vor, während eine andere Probe von Buchen bei Feuerbach in Württemberg ihm wohl Atranorsäure und eine andere Säure, aber keine Olivetorsäure und kein Olivetorin lieferte.

Er meint nun, daß dieser Unterschied darauf zurückzuführen sei, daß in dem einen Falle diese Weißbuchen auf

Keuper, die anderen auf Sandstein gestanden hätten, mit anderen Worten, daß die Differenz in der Qualität der Flechtensäuren in einer Verschiedenheit des Substrats der Flechte zu suchen sei. Dieser Grund scheint doch etwas gar zu weit hergeholt zu sein. Viel natürlicher ist die Annahme, daß Hesse, der kein Flechtenkenner ist, die eine Flechte falsch bestimmte. In der anderen, die ihm ein Lichenologe richtig bestimmt hatte, fand er denn auch Atranorsäure und Olivetorsäure vor, die beiden Stoffe, die bereits Zopf für die Flechte angegeben hatte.

Cetrariaceen.

In *Cetraria islandica* (L.) ist stets Fumar-Protocetrarsäure und Protolichesterinsäure vorhanden, mag nun die Flechte auf Kalk bei Kissingen oder auf Urgestein in den Alpen wachsen (Zopf XVI, 56; Hesse XVII, 455).

Platysma cucullatum (Bell.) bildet Usninsäure, Protolichesterinsäure und einen violetten Körper sowohl auf Granit der Schneekoppe wie auf Porphyr in Südtirol.

Ramalinaceen.

Evernia prunastri (L.) erzeugt Usninsäure, Atranorsäure und Evernsäure sowohl auf der Rinde von Gymnospermen *(Pinus, Larix)* wie auf der von Angiospermen *(Populus, Betula, Fagus)* kommt aber auch auf bearbeitetem Holz (Eiche, Nadelholz) mit diesen Stoffen vor.[1]) Zopf XVII, 115—117.

Ramalina pollinaria (Westr.) scheidet Usninsäure, Evernsäure und Ramalsäure sowohl auf Porphyr (Zopf VIII, 306) als auch auf Eichen wachsend ab (Hesse IX, 248).

Usneaceen.

In *Usnea florida* (L.) findet sich stets Dextrousninsäure und Hirtellsäure, mag nun die Flechte auf Ebereschen oder an Buchen oder endlich auf Nadelholz vegetieren (Zopf XIX, 77—85).

Usnea longissima Ach. erzeugt Usninsäure und Barbatinsäure auf Angiospermen (Buchen) wie auf Gymnospermen *(Pinus, Larix)*.

[1]) Hesse IX, 247 gibt zwar an, daß eine auf Birken gewachsene E. prunastri keine Usninsäure enthielt, allein es ist keinerlei Sicherheit gegeben, daß Hesse die Flechte richtig bestimmte.

Aus diesen Beispielen, die sich noch sehr vermehren ließen, folgt, daß die Flechtensäure-Erzeugung von der Qualität des Substrats unabhängig ist.

Was nun die Frage nach dem Einfluß der Jahreszeit auf die Qualität der Flechtensäuren betrifft, so hat Widman I, 240 geprüft, ob im Sommer (Juli) gesammelte *Cetraria nivalis* die gleiche Usninsäure (linksdrehende) enthalte, wie im November gesammelte, und ist zu einem bejahenden Resultate gelangt.

Er untersuchte ferner *Usnea hirta* (L.) und *U. plicata* (L.) zu verschiedenen Jahreszeiten, fand aber immer Dextrousninsäure; und *Cladonia silvatica* (Hoffm.) hat ihm immer Dextrousninsäure geliefert, mochten die Proben nun im Juni oder im November entnommen sein.

Ich selbst fand sowohl am Ende des Frühjahrs als auch im Dezember gesammelte Materialien von *Cladonia coccifera* var. *stemmatina* Ach. mit den gleichen Flechtensäuren ausgestattet, nämlich Rhodocladonsäure (in den roten Apothecien), Usninsäure, Cenomycin und Coccellsäure (in den Podetien). Im August gesammeltes Material lieferte das nämliche Resultat.

Die Behauptung von Hesse XI, 499, daß *Diploschistes scruposus* (L.) zu einer gewissen Jahreszeit nur Diploschistessäure (er nennt sie fälschlich Lecanorsäure) nicht aber Atranorsäure erzeuge, zu einer „anderen" Jahreszeit aber beide Säuren aufweise, konnte ich nicht bestätigen. Ich fand beide Säuren sowohl in Herbst- als in Frühjahrsmaterial vor.

Hesse XI, 550 will in *Cladonia rangiferina* var. *silvatica* zur Sommerzeit eine gewisse Menge einer Fettsäure gefunden haben, während diese Säure zur Winterszeit fehlte. „Ferner wurde in *Clad. rangiformis* zur Winterszeit, freilich nur einmal, ein Gehalt von Atranorinsäure beobachtet, während diese Säure in der Frühjahrs- und Sommerflechte fehlte." Es ist mir höchst zweifelhaft, ob diese Resultate sicher sind, denn es ist von Hesse keinerlei Garantie gegeben worden, daß er jedesmal identische Materialien vor sich hatte. Er sagt übrigens auch selbst loc. cit., daß es dahingestellt sein müsse, ob die genannten Ergebnisse auf eine Verschiedenheit der Jahreszeit zurückzuführen seien.

Jedenfalls ist noch von keiner Seite für irgend eine Flechte der strikte Beweis geführt worden, daß die Qualität der Flechtensäuren nach den Jahreszeiten verschieden ausfalle; und solange dies nicht geschehen ist, wird man an der Konstanz der Flechtensäureproduktion auch mit Bezug auf die Jahreszeit festzuhalten haben.

Mit den im Vorstehenden dargelegten Tatsachen, daß weder Substrat noch geographische Lage noch Jahreszeit auf die Qualität der Flechtensäuren einen Einfluß auszuüben imstande sind, stehen eine ganze Reihe von Beobachtungen der verschiedensten Forscher in scheinbarem Widerspruch.

Dieser Widerspruch findet seine Erklärung in folgenden Momenten:

a) Ältere wie neuere Forscher, zumal Chemiker, haben vielfach mit falsch bestimmten Flechten gearbeitet.

b) Manche Autoren benutzten zwar richtig bestimmtes Flechtenmaterial, haben aber die Natur der daraus isolierten Flechtensäuren nicht richtig erkannt.

c) In manchen Fällen hat man infolge mangelhafter Kenntnis der Flechten, oder infolge unachtsamen Sammelns, statt mit einheitlichen Arten, mit Gemischen verschiedener Spezies operiert.

d) Infolge der Verwendung unpassender Auszugs- und Reinigungsmittel sind aus manchen Flechten Stoffe erhalten worden, welche ursprünglich nicht in ihnen enthalten waren.

Beispiele zu a.

Rochleder und Heldt I, 8 bezeichnete *Cladonia rangiferina* (L.) als Usninsäure bildend. Daß die Flechte nichts von diesem Stoffe enthält, geht schon daraus hervor, daß sie grauweiß erscheint. Es konnten denn auch Hesse, I, 297, Stenhouse (III, 50) Frank Schwarz (I, 259), sowie Zopf (IX, 322) nichts von Usninsäure vorfinden. Offenbar hatten Rochleder und Heldt die gemeine grünliche *Cl. silvatica* (L.) vor sich, die man zu jener Zeit (1843) noch nicht scharf von *Cl. rangiferina* (L.) unterschied, und die nach Zopf IX, 327 sowie nach Widman I, tatsächlich Usninsäure erzeugt.

Hesse III, 1816 erklärte die Flechte, aus der er das Calycin gewann, als *Calycium chrysocephalum*. Zopf I, 128, der eine

Probe des Originalmaterials von Hesse untersuchte, stellte dagegen fest, daß es sich um *Lepraria candelaris* Schaer., den leprösen Zustand von *Calycium trichiale* f. *candelare* (Schaer.) handelte.

Hesse XI, 501—506 fand in *Pertusaria amara* (Ach.) Pertusarsäure, Pertusarin, Pertusaren, Pertusaridin und Cetrarsäure vor. Zopf XIII, 335 und XV, 38 dagegen konnte von keinem dieser Körper etwas gewinnen, dafür erhielt er aber das schon von Alms in der Flechte nachgewiesene Pikrolichenin, sowie einen zweiten Bitterstoff. Er schloß daraus, daß Hesse mit einer falsch bestimmten Flechte gearbeitet habe. Hesse XIII, 479 protestierte hiergegen energisch, mußte aber schließlich XIV, 552 zögernd zugeben, daß er anstatt *P. amara* eine ganz andere Flechte untersucht hatte.

E. Schunck I, 257 wollte in *Ochrolechia parella* (L.) Parellsäure gefunden haben. Bei der Nachuntersuchung durch Hesse XV, 561 an richtig bestimmter *O. parella* zeigte sich indessen, daß von jener Säure nichts vorhanden ist. Schunck hatte also mit einer falsch bestimmten Art gearbeitet.

Hesse IX, 240; XIII, 437; XV, 538, 539; XVI, 11 hat angeblich *Usnea florida* (L.) von europäischen und extraeuropäischen Standorten untersucht und bei jeder Untersuchung andere Flechtensäuren erhalten:

Fichten b. Traunstein i. Baiern	Exempl. v. Schwarzwald	Von Chinarinde aus Ceylon
Usninsäure	Usninsäure	Usninsäure
Barbatinsäure	Usnarsäure	Usnarsäure
	Alectorsäure	Barbatinsäure
		Usnarin

Von javanischen Chinarinden	Von bolivianischen Chinarinden
Usninsäure	Usninsäure
Usnarsäure	Usnarsäure
Parellsäure	eine der Usnarsäure ähnliche Säure
Usnarin	Plicatsäure
	Usnetinsäure

Ich selbst habe mit sicher bestimmter *U. florida* gearbeitet, aber immer nur Usninsäure und Hirtellsäure vorgefunden (nichts von Usnarsäure, Parellsäure, Alectorsäure, Usnarin, Barbatinsäure, Plicatsäure, Usnetinsäure). Auch F. Schulte I, 19 und 21, der Originalexemplare oder doch authentische

Exemplare der Sammlungen von E. Fries, Rabenhorst, Ehrhardt, Hampe mikrochemisch untersuchte, hat von den letztgenannten Körpern nichts vorgefunden.

Es ist daher mit Sicherheit anzunehmen, daß Hesse falsch bestimmte Materialien benutzte. Bei dem erstgenannten Material, wo nur Usninsäure und Barbatinsäure gewonnen wurden, hat er sicher *U. ceratina* (Ach.) in Händen gehabt.

Beispiele zu b.

Nach Knop I, 122 sollte der gelbe Körper, der seitens der *Biatora lucida* (Ach.) erzeugt wird, nichts anderes als Usninsäure sein. Zopf I, 118 und VII, 238 konnte indessen nachweisen, daß ein Pulvinsäure-Derivat und zwar Rhizocarpsäure vorliege. Hesse gibt an verschiedenen Stellen, zuletzt XVII, 496 an, daß der in *Urceolaria scruposa* (L.) vorhandene mit Chlorkalk rot werdende Körper Lecanorsäure sei. Die genauere Untersuchung dieses Körpers seitens Zopf XXII, 97 lehrte indessen, daß Diploschistessäure vorliegt.

Beispiele zu c.

Hesse X, 446 behauptete, in *Gasparinia elegans* (Lk.) außer Parietin Spuren von Rhizocarpsäure gefunden zu haben. Zopf XIX, 70 dagegen fand in dem von ihm mit großer Sorgfalt eingesammelten, völlig einheitlichen Material nichts von Rhizocarpsäure vor. Offenbar hatte es Hesse mit einem Gemisch der genannten Flechte und irgend einer rhizocarpsäurehaltigen, wahrscheinlich *Rhizocarpon geographicum*, zu tun, das häufig mit jener vergesellschaftet ist.

Wenn Schunck I, 257 bei der Verarbeitung von *Lecanora (Ochrolechia) parella* (L.) einen durch Chlorkalk rot werdenden Stoff vorfand, so hat er sicher mit unreinem Material gearbeitet. Er selbst führt auch an, daß seiner Flechte eine andere, nämlich *Urceolaria scruposa*, beigemischt gewesen sei, welche die rote Chlorkalkreaktion gibt. Die echte *O. parella* (L.) ist nach Hesses und meinen Untersuchungen vollständig frei von durch Chlorkalk rot werdenden Flechtensäuren.

Beispiele zu d.

Ich selbst muß mich schuldig bekennen, aus *Candelaria vitellina* zwei Stoffe dargestellt zu haben — Calycin und

Äthylpulvinsäure — die in der Flechte gar nicht vorhanden sind. Bei der Darstellung dieser Körper wurde nämlich Alkohol verwandt und hierbei das ursprünglich vorhandene, von mir erst später entdeckte Stictaurin in jene beiden Stoffe gespalten (Zopf X, 289).

In früheren Zeiten, wo man noch vielfach Kalkmilch, Sodalösung und andere nicht-indifferente Mittel zum Ausziehen der Flechten benutzte, hat man vielfach statt der ursprünglichen Flechtensäuren Spaltungsprodukte erhalten. So gewannen aus *Hypogymnia physodes* (L.) Hesse II Ceratophyllin, Gerding Physodin, und doch ist von beiden Stoffen keine Spur in der Flechte zu finden. Knop und Schnedermann bekamen aus *Cetraria islandica* (L.) Cetrarsäure und Lichesterinsäure, weil sie die Flechte ahnungslos mit alkoholischem Kali behandelten. Hierbei werden die ursprünglich vorhandenen Stoffe (Fumar-Protocetrarsäure und Protolichesterinsäure) zerstört und in die eben genannten umgewandelt.

Hesse XIII, 448 erhielt aus dem ätherischen Auszug von *Cladonia fimbriata* var. *chordalis* Ach. (= *Cl. fimbriata* var. *cornutoradiata* Coem.) Protocetrarsäure anstatt der von Zopf daselbst vorgefundenen Fumar-Protocetrarsäure, weil er doppeltkohlensaures Kali zum Ausschütteln des Äthers benutzte, das die ursprünglich vorhandene Fumar-Protocetrarsäure in Protocetrarsäure umwandelte.

Die Wahrnehmung, daß die Qualität der Flechtensäuren durch äußere Einflüsse wie geographische Lage, chemische und physikalische Beschaffenheit des Substrats usw. keine Beeinflussung erfährt, steht im Einklange mit der wohl allgemein herrschenden Ansicht, daß die Flechten eine sehr alte Pflanzengruppe darstellen. Sie sind im Laufe der Entwickelung bezüglich ihrer spezifischen Stoffwechselprodukte zur Konstanz gelangt.

Das nehmen auch die Flechtensystematiker stillschweigend an, wenn sie nach dem Vorgange Nylanders und Th. Fries' als Erkennungsmerkmale der Spezies vielfach Färbungsreaktionen anwenden.

Eine weitere wichtige Frage ist die, ob nicht äußere Faktoren einen Einfluß auf die Quantität der Flechtensäuren haben.

Diese Frage ist entschieden zu bejahen. So z. B. in Bezug auf die Insolation. *Gasparrinia elegans* wird nach meinen Beobachtungen, in der alpinen Region der Alpen, wo sie intensiverer Beleuchtung ausgesetzt ist, infolge stärkerer Parietin-Abscheidung leuchtend ziegelrot, während sie in niederen Regionen, wo sie weniger starkem Licht ausgesetzt ist, infolge minder reichlicher Parietinerzeugung mehr gelbe Farbtöne aufweist.

Haematomma ventosum (L.) fand ich reicher an Usninsäure und daher intensiver gelbgrün gefärbt, wenn es in Höhen von über 2200 m in den Alpen gesammelt war, als wenn es im Harz bei nur 900 m wuchs, im übrigen in ganz freier Lage.

Rhizocarpon geographicum (L.) verhält sich ähnlich. In der Hochregion der Alpen erzeugt es Rhizocarpsäure in solcher Menge, daß sein Thallus leuchtend zitronengelb erscheint; in der Ebene oder im Hügellande dagegen, wo die Flechte weniger intensiver Beleuchtung ausgesetzt ist, färbt sich der Thallus infolge der Erzeugung geringerer Rhizocarpsäuremenge viel weniger lebhaft und rein gelb.

An stark besonnten Mauern und Felsen scheidet unsere gemeine *Xanthoria parietina* mehr von dem rotgelben Parietin ab, als an minder sonnigen Baumstämmen und ist dementsprechend an ersteren Lokalitäten intensiver orangegelb. Sie kann sogar nach den Beobachtungen der Lichenologen, welche ich selbst zu bestätigen in der Lage war, unter sehr ungünstig werdenden Beleuchtungsverhältnissen (allmählich stärker werdende Beschattung) ihre gelbe Farbe fast vollständig verlieren und bis auf die fortwachsenden Thallusränder und die nur schwächer gefärbten Hymenien grau oder graugrünlich werden. Dementsprechend gaben mir die grauen Thalli nur sehr geringe Mengen von Parietin.

Die gleiche Beobachtung konnte ich für im Schatten gewachsene Exemplare von *Xanthoria polycarpa* machen, während in guter Beleuchtung sich entwickelnde Thalli durch Parietin gleichfalls lebhaft gelb erschienen.

Von wesentlichem Einfluß auf die Quantität der Flechtensäuren erweist sich für manche Flechten der Feuchtigkeitsgrad der Umgebung.

Unter dem Einfluß anhaltender Feuchtigkeit wird die auf Kalk und Dolomit wachsende *Gasparrinia cirrhochroa* in den

leprösen Zustand übergeführt und enthält dann erheblich mehr Parietin (Flechtenchrysophansäure) als die auf trockenen Blöcken wachsende, nicht oder nur schwach lepröse Flechte (nach eigenen Untersuchungen).

Die stärker sorediale Form von *Evrnia prunastri* (L.), wie man sie in feuchten Lagen antrifft, var. *sorediifera* Ach, produziert nach Zopf XVII, 117 erheblich mehr Atranorsäure, als die Flechte von trockneren Lagen.

Evernia prunastri (L.)

	von trocknen Lagen:			von feuchter Lage:
Usninsäure	0,2	0,3	0,1 %	0,3 %
Atranorsäure	0,5	0,7	0,8 „	5,3 „
Evernsäure	2,0	2,8	3,5 „	3,0 „

Unter gewissen noch unaufgeklärten Bedingungen nimmt bei dem zitronengelben *Catocarpus oreites* (Wainio) die Menge der die Gelbfärbung bewirkenden Rhizocarpsäure derart ab, daß die Thalli bleichgelb und schließlich sogar farblos werden können, eine Tatsache, die man in den Alpen nicht selten zu konstatieren Gelegenheit hat.

7. Welches Schicksal erleiden die Flechtensäuren?

Im allgemeinen kommen drei Möglichkeiten in Betracht: 1. Von der Rinde abgeschiedene Flechtensäuren können zugleich mit älteren Rindenteilen abgestoßen werden. 2. Die Flechtensäuren können auf chemischem Wege Umwandlungen erfahren. 3. Sie können durch parasitische Pilze zerstört werden.

Zu 1. Es ist bekannt, daß die äußersten Gewebeschichten der Rinde bei manchen Flechten absterben und zuletzt abgeschülfert werden, ein Prozeß, der sich an den älteren Thallusteilen vollzieht. Er ist meines Wissens zuerst von Schwendener (I, III, 180) beobachtet worden, speziell für *Umbilicaria pustulata* und einige Krustenflechten. Neuerdings hat Rosendahl I in meinem Laboratorium ähnliche Befunde an braunen und grauen Parmelien gemacht, z. B. *P. laevigata, scortea, sulcata.*

Nun werden, wie wir gesehen haben, Flechtensäuren wie Atranorsäure, Usninsäure usw. auch in der Rinde erzeugt und zwar besonders auch in den peripherischen Schichten mehrschichtiger Rinden der Thallusoberseite. Beim Abschülfern der

abgestorbenen Rindenteile werden daher solche Flechtensäuren mit abgestoßen.

Zu 2. Knop II, 173 macht die Annahme, daß verschiedene Flechtensäuren bei der Berührung mit der feuchten Luft und dem feuchten Substrat in Alkalisalze übergehen. Diese Annahme hat sicherlich insofern Berechtigung, als Atmosphäre wie feuchte Substrate, besonders auch pflanzliche, immer etwas Ammoniak enthalten. Es werden sich also Ammoniaksalze bilden. Da diese meist wasserlöslich sind, werden sie durch die atmosphärischen Niederschläge gelöst und weggeführt.

Unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft dürften nach Knop solche Salze auch oxydiert werden zu gelben, roten, braunen, violettbraunen, schwarzbraunen bis völlig schwarzen, humusähnlichen Produkten. Wir finden solche Produkte besonders in der unterseitigen Rinde der plagiotropen, dem Substrat mehr oder minder dicht angeschmiegten Flechten (z. B. Parmelien, Pseudevernien, Gyrophoren, Endocarpon). Sie sind meist sehr schwer oder auch gar nicht löslich.

Es ist ferner mit Knop I anzunehmen, daß manche Flechtensäuren, und zwar wiederum unter Einfluß des Ammoniaks der Atmosphäre, bezw. auch des Substrats eine Spaltung erleiden. Die Spaltungsprodukte können dann ebenfalls durch atmosphärische Niederschläge weggewaschen werden. Vorgänge dieser Art scheinen sich nach Frank Schwarz (I, 263) in den äußersten Schichten der oberseitigen Rinde von älteren Teilen der *Ochrolechia tartarea* (L.) abzuspielen. Aus diesen Schichten verschwindet nämlich nach Schwarz die ursprünglich vorhandene Gyrophorsäure (er bezeichnet sie irrtümlich als Orsellsäure = Lecanorsäure) so daß sich diese Schichten durch Chlorkalk nicht mehr rot färben. Wahrscheinlich spaltet sich die Gyrophorsäure unter dem Einfluß des Ammoniaks in Orcin und Kohlensäure, und das Orcin wird durch die atmosphärischen Niederschläge weggewaschen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß *Cetraria islandica* an den basalen Teilen des Thallus, die mit der feuchten Erde in Berührung stehen, stets rotbräunlich bis blutrot gefärbt erscheint. Diese Erscheinung beruht wahrscheinlich darauf, daß die in der Flechte reichlich vorhandene Fumar-Proto-

cetrarsäure durch das Ammoniak des Bodens gespalten wird in Protocetrarsäure und Fumarsäure und erstere mit dem Alkali gleichzeitig eine wie oben gefärbte Verbindung eingeht. Tatsächlich gibt Protocetrarsäure bei Berührung mit Ammoniak rotbraune Zersetzungsprodukte. Wahrscheinlich ist auch die rotbraune Färbung der Schlauchschicht bei *Cetraria islandica* auf den eben genannten Prozeß zurückzuführen.

Die in *Placodium (Squamaria) alphoplacum, Parmelia Acetabulum, Parm. conspersa, Ramalina angustissima* und anderen Flechten erzeugte Salazinsäure wird unter dem Einfluß von Ammoniak bekanntermaßen gespalten in Salazininsäure, welche mit dem Alkali sogleich ein rotes Salz bildet. und in Kohlensäure.

Dieser Vorgang vollzieht sich auch in der freien Natur, an den genannten Flechten selbst, und hieraus erklärt sich die bekannte Tatsache, daß das anfänglich farblose Mark im Alter vielfach partiell rot gefärbt erscheint, auch die Rinde kann diese Färbung annehmen. Wenn zufällig von Kühen oder anderen Tieren in unmittelbarer Nähe solcher Flechten Exkremente abgesetzt werden, können die ganzen Thalli eine intensiv rostrote Färbung annehmen. Einen höchst auffälligen Fall dieser Art habe ich in Bezug auf *Parmelia conspersa* im Delta der Maggia bei Locarno beobachtet, wo massenhaft Kuhexkremente zwischen den Gneißgeschieben abgesetzt waren, auf denen die Flechte sich überall angesiedelt hatte. Das ab und zu kommende Hochwasser löste offenbar das Ammoniak und verwandelte die in der Flechte reichlich vorhandene farblose Salazinsäure in salazininsaures, intensiv rostrot gefärbtes Ammoniak; so daß Hunderte von Thalli statt der ursprünglichen Gelbgrünfärbung eine auffällige Rostfarbe angenommen hatten. Hin und wieder konnte man sehen, daß die eine Hälfte des Thallus, die nicht überschwemmt war, noch gelbgrün, die andere überschwemmte ausgesprochen rostrot war.

Die graue *Parmelia sulcata* (Tayl.) wird, wie H. Sandstede und ich beobachteten, in unmittelbarster Nähe von ammoniakalischen Schleimflüssen der Laubbäume (z. B. Birken) ebenfalls ausgesprochen rostrot. Auch an der Basis von Apfelbäumen, die an einem feuchten Graben standen, habe

ich genannte Flechte in allen Exemplaren partiell oder total rostrot vorgefunden. Die nämliche Erscheinung trat mir entgegen an Exemplaren, die an von benachbarten Sträuchern stark beschatteten Stämmen wuchsen. In diesen Fällen ist es nicht Salazinsäure, sondern Saxatilsäure, die zersetzt wird und deren rotes Zersetzungsprodukt zugleich ein Ammoniaksalz darstellt.

Im Hochgebirge kann man häufig Exemplare der *Alectoria cana* Ach. finden, die von den Exkrementen kleiner Säugetiere (z. B. Eichhörnchen) oder vom Kloakeninhalt der Vögel besudelt sind und infolge dessen schwächer oder stärker blutrot erscheinen. In diesem Falle handelt es sich um Bildung des Ammoniaksalzes der Isobryopogonsäure, das aus der an sich farblosen Bryopogonsäure entsteht.

Es werden höchstwahrscheinlich in noch vielen anderen Fällen durch Einwirkung des Ammoniaks der Atmosphäre usw. Zersetzungen der Flechtensäuren stattfinden. Man wird sie freilich nur dann unmittelbar bemerken, wenn dabei gefärbte Produkte entstehen.

Zu 3. Auf den Flechten parasitieren bekanntlich außerordentlich häufig Pilze. Manche Spezies werden sogar von zwei, drei oder mehreren Parasiten befallen. Diese zerstören die Flechtensäuren zum Teil, und es ist wahrscheinlich, daß die Zersetzungsprodukte den Pilzen als Nahrung dienen. Einige Beobachtungen über die Zerstörung von Flechtensäuren durch auf Flechten parasitierende Pilze hat Zopf XII gemacht. Ich will noch hinzufügen, daß das in den Apothezien von *Xanthoria parietina* schmarotzende *Coniosporium Physciae* Kalchbr. das an der Oberfläche der Hymenien abgeschiedene Parietin zerstört.

8. **Die Flechtensäuren als Schutzmittel der Flechten.**

Nach mehreren Autoren sollen die Flechtensäuren die Aufgabe haben, die Lichenen gegen Tierfraß zu schützen.

So vermutet E. Bachmann I, 17, daß gewisse, durch Bitterkeit oder brennenden Geschmack ausgezeichnete Flechtensäuren den betreffenden Flechten Schutz gegen Schneckenfraß gewähren; er hat indessen unterlassen, Beweise für die Richtigkeit dieser Vermutung beizubringen.

Am entschiedensten trat in längeren Ausführungen H. Zukal II, 13—19 für die Bedeutung der Flechtensäuren als Schutzmittel gegen Tierfraß ein. Er stützte sich dabei auf einige ganz unzureichend angestellte Experimente, hauptsächlich aber auf spekulative Gründe.

Die auf solchen Wegen gewonnenen Resultate faßt er II, 18 in die Worte zusammen: „Die Säuren (und das Kalkoxalat) die Bitter- und Farbstoffe spielen bei den Flechten eine ähnliche Rolle, wie nach Stahl die Bitterstoffe und ätherischen Öle, die Gerbsäuren und Raphiden bei den höheren Gewächsen müssen also als Schutzmittel wider den Tierfraß aufgefaßt werden."

Diese Ergebnisse wurden von Zopf XI durch Experimente im Zimmer und mehrjährige Beobachtungen im Freien einer kritischen Nachprüfung unterzogen, wobei sich herausstellte, daß die Zukalsche Behauptung in der obigen allgemeinen Fassung unhaltbar ist.

Da Bachmann und Zukal glaubten, daß gerade Schnecken es seien, welche durch Flechtensäuren vom Flechtenfraß abgehalten würden, so dehnte ich meine Beobachtungen und Experimente speziell auch auf solche Tiere aus.

Ich experimentierte zunächst mit Gehäuseschnecken *(Helix cricetorum, hortensis, nemoralis, pomatia, Succinea amphibia)* und setzte ihnen verschiedene analysenreine Flechtensäuren, die ich auf frischen, feuchten Kartoffelschnitten verrieben hatte, vor (Solorinsäure, Parietin [Flechtenchrysophansäure] Rhizocarpsäure, Pinastrinsäure, Atranorsäure, Vulpinsäure, Cetrarsäure). Sämtliche Schnecken weideten die Überzüge von Solorinsäure, Parietin, Atranorsäure und selbst der stark bitteren Cetrarsäure, der für andere Tiere giftigen Rhizocarpsäure und Pinastrinsäure mit großem Behagen ab, nur die Vulpinsäure, die auch für Wirbeltiere giftig ist, wurde nicht gefressen. Die Kristalle der gefressenen Flechtensäuren gingen unverändert durch den Darmkanal der Schnecken hindurch und konnten in den Exkrementen in Masse nachgewiesen werden. Irgendwelche Lösung findet augenscheinlich nicht statt, es kann auch keine Verletzung des Darmkanals eintreten, da die scharfen Kriställchen in eine Schleimhülle eingebettet den Verdauungstraktus passieren.

Wie die rein dargestellten, relativ großen Flechtensäurekristalle, so werden nun aber von den Schnecken auch die die Flechtensäuren in feinst verteilter Form enthaltenden Flechtenteile selbst gefressen und zwar fallen sowohl die krustigen Lichenen, als auch die Laub- und Strauchformen den Schnecken zum Opfer, nicht bloß den Gehäuse-Schnecken, sondern auch den Nacktschnecken.

Um sich hiervon mit Sicherheit zu überzeugen, braucht man bloß an einem regnerischen Tage, oder am frühen Morgen, wenn der Tau noch liegt, oder in der taufeuchten Nacht, mit der Laterne in der Hand, einen Ausflug zu unternehmen und man wird an allen Lokalitäten, wo Schnecken und Flechten gleichzeitig sich finden, erstere in voller Freßtätigkeit auf letzteren antreffen. Mag man als Beobachtungsfeld flechtenbewohnte Felsblöcke oder Baumstämme, alte Mauern, alte Holzeinfriedigungen oder Wald- und Heideboden wählen, überall wird man an Regentagen und zur Tauzeit Schnecken aus ihren Verstecken hervorgekommen und im Begriffe sehen, die durch die Feuchtigkeit weich gewordenen Flechtenteile als Nahrung zu benutzen. Sobald aber die Sonne wieder erscheint, die Flechten also abtrocknen, ziehen sich die Nacktschnecken in ihre Verstecke, die Gehäuseschnecken in ihre Gehäuse zurück. Im trocknen Zustande wird keine Flechte von einer Schnecke angerührt, weil ihre Teile für die Tiere zu hart werden.

Ich habe diese Beobachtungen in den letzten Jahren 1893—99 in den Dolomiten, am Gardasee, in den Kalkalpen Nordtirols (bei Zirl), in den Urgebirgsalpen Nordtirols (Arlberg), im Riesengebirge, im Oberharz, um Münster, um Halle a. S. an Felsen, Mauern, Waldbäumen, auf dem Erdboden, an alten Holzbrücken, Holzplanken gemacht, wobei die allerverschiedensten Gehäuseschnecken und Nacktschnecken von den größten bis zu den kleinsten Formen in Betracht kamen.

Nach der Meinung der obengenannten Autoren sollten insbesondere die Bitterstoffe ein Abschreckungsmittel für Schnecken sein, allein nach meinen Beobachtungen werden gerade auch bittere Flechten, sofern sie nur ordentlich durchweicht sind, außerordentlich häufig gefressen. So kann man um Münster an Regentagen große graue Limaxformen be-

obachten, welche die Krusten der bittersten aller Flechten, der *Pertusaria faginea* (sie enthält die sehr stark bittere Pikrolicheninsäure), mit großem Behagen abweiden. Gehäuseschnecken benagen vielfach die *Parmelia acetabulum*, die die bittere Salazinsäure, oder die *P. caperata*, welche die bittere Caprarsäure, oder *Rhizocarpon geographicum*, welches die bittere Psoromsäure oder *Lecanora varia*, welche ebenfalls Psoromsäure enthält.

Daß ein und dieselbe Schneckenart die verschiedenartigsten Lichenen frißt, davon habe ich mich auch noch durch im Zimmer angestellte Experimente überzeugt.

Von verschiedenen Versuchreihen will ich nur eine anführen: *Helix cingulata* Jan., die ich aus Südtirol (Gröden) mitgenommen hatte, fraß folgende im befeuchteten Zustande befindliche Flechten:

Name der Flechten:	Flechtensäuren:
Parmelia perlata Nyl.	Atranorsäure, eine andere Säure
„ *olivetorum* Nyl.	„ Olivetorsäure (bitter).
„ *tiliacea* (Hoffm.)	„ Lecanorsäure.
Lecanora atra (Huds.)	„ Roccellsäure, Lecanorolsäure (bitter).
„ *subfusca*	Atranorsäure.
„ *varia* (Ehrh.)	Psoromsäure (bitter) Usninsäure.
„ *cenisia* Ach.	Roccellsäure, Atranorsäure.
Gyalolechia aurella (Hoffm.)	Stictaurin.
Umbilicaria pustulata (L.)	Gyrophorsäure.
Rhizocarpon geographicum (L.)	Psoromsäure (bitter) Rhizocarpsäure.

Nach Stahl I. 361 frißt *Helix hortensis* (L.) folgende Flechten:

Name:	Flechtensäuren:
Squamaria circinata (Pers.)	Psoromsäure (bitter).
Xanthoria parietina (L.)	Parietin.
Gasparrinia murorum (Hoffm.)	Parietin.
Callopisma sp.	Parietin.
Aspicilia calcarea (L.)	Aspiciliin, Erythrinsäure.

Aber nicht bloß Schnecken sind es, die den Flechten nachstellen, sondern es kommen auch vielfach Gliedertiere in Betracht, namentlich Milben (Acarinen), Springschwänze (Poduriden) und Holzläuse (Psociden), wie ich z. T. schon

früher (l. c.) ausführte, und endlich die Raupen vieler Schmetterlinge nach O. Wilde. Doch werden auch von allen solchen Tieren, vielleicht mit Ausnahme der Raupen, die Flechten nur dann gefressen, wenn sie sich in völlig durchweichtem Zustande befinden (regen- oder taufeucht sind), nicht aber im Zustande der Trockenheit, denn in diesem Zustand sind sie zu hart.

Im Folgenden seien zunächst eine Anzahl Flechten aufgeführt, die nach meinen Beobachtungen von Milben gefressen werden. Damit man zugleich sieht, welche Flechtensäuren von diesen Tieren mitgefressen werden, setze ich die Namen dieser Stoffe hinzu, soweit dies nach den bisherigen Untersuchungen möglich ist.

Parmelia fuliginosa Fr.	enthält	Lecanorsäure.
„ *caperata* (L.)	„	Caprarsäuse (bitter), Caperatsäure, Caperin, Caperidin, Usninsäure.
„ *perforata* Nyl.	„	Atranorsäure, Salazinsäure (bitter).
„ *acetabulum* (Neck)	„	Atranorsäure, Salazinsäure.
Parmelia scortea Ach.	„	Atranorsäure, Lecanorsäure.
„ *saxatilis* (L.)	„	Atranorsäure, Stereocaulsäure, Saxatilsäure (bitter).
„ *aleurites* Ach.	„	Atranorsäure, Stereocaulsäure.
„ *conspersa* (Ehrh.)	„	Usninsäure, Salazinsäure (bitter).
„ *excrescens* (Arn.)	„	Atranorsäure, Salazinsäure (bitter).
Ramalina Kullensis Zopf	„	Usninsäure, Kullensissäure (bitter).
Evernia divaricata (L.)	„	Usninsäure, die bittere Divaricatsäure.
„ *thamnodes* Flot.	„	Usninsäure, die bittere Divaricatsäure.
„ *prunastri* (L.)	„	Atranorsäure, Usninsäure, Evernsäure.
Pseudevernia olivetorina Zopf	„	Atranorsäure, Olivetorsäure (bitter).
Cetraria glauca (L).	„	Atranorsäure, Caperatsäure.

Cetraria pinastri (Scop.)	enthält	Pinastrinsäure, Usninsäure, Vulpinsäure.
Xanthoria parietina (L.)	„	Parietin.
Gasparrinia elegans (Link)	„	Parietin.
Pertusaria amara (Ach).	„	Pikrolicheninsäure (bitter).
Cladonia digitata (L.)	„	Usninsäure.
„ *silvatica* (L.)	„	Usninsäure, Fumarprotocetrarsäure (bitter).
„ *rangiformis* (Hoffm.)	„	Atranorsäure, Rangiformsäure.
„ *gracilis* var. *chordalis* Flörke	„	Fumar-Protocetrarsäure.
Gyrophora vellea (A.)	„	Gyrophorsäure, Umbilicarsäure.
Psora ostreata (Hoffm.)	„	Lecanorsäure.
Mycoblastus sanguinarius (L.)	„	Caperatsäure, Atranorsäure.
Sphaerophorus coralloïdes Pers.	„	Sphaerophorin, Sphaerophorsäure, Fragilin.

Nach Stahl I, 362 werden ebenfalls von Milben gefressen:

Placodium murorum (Hoffm.)
Xanthoria parietina (L.) } beide Parietin-haltig.

Ferner seien mehrere Flechten angeführt, die nach der Zusammenstellung von O. Wilde den Raupen verschiedener Schmetterlinge zur Nahrung dienen.

Namen der Flechten:	Stoffe:
Usnea dasypoga (Ach.)	Usninsäure, Usnarsäure (bitter), Hirtellsäure.
Evernia prunastri (L.)	Atranorsäure, Usninsäure, Evernsäure.
Parmelia saxatilis (L.)	Atranorsäure, Saxatilsäure (bitter).
Sticta Pulmonaria (L.)	Stictinsäure (bitter).
Cladonia rangiferina (L.)	Fumarprotocetrarsäure (bitter), Atranorsäure.
Xanthoria parietina (L.)	Parietin.
Squamaria saxicola (Poll.)	Atranorsäure, Zeorin, Usninsäure.
Ochrolechia pallescens (L.)	Variolarsäure.

Stahl hat einige Schmetterlingsraupen beim Fressen von folgenden Flechten beobachtet:

Name der Flechten:	Stoffe:
Squamaria circinata (Pers.)	Psoromsäure (bitter).
Xanthoria parietina (L.)	Parietin.
Callopisma sp.	
Aspicilia calcarea (L.)	Aspiciliin, Erythrinsäure.

Von asselartigen Gliedertieren (Diplopoden) habe ich einen *Polyxenus* beobachtet, der das Mark von *Ramalina Kullensis* Zopf ausfrißt (das die bittere Kullensissäure enthält).

Nach den Berichten der nordischen Lichenologen frißt das Renntier *Cladina rangiferina* (L.) in großen Mengen (die Flechte enthält Atranorsäure und die stark bittere Fumarprotocetrarsäure). Vorstehende Daten lehren uns folgendes:

1. Man kennt schon jetzt eine beträchtliche Zahl von Flechten, die von Tieren aus den verschiedensten Gruppen (Gliedertieren, Weichtieren, Wirbeltieren) gefressen werden.

2. Alle diese Flechten führen eine oder mehrere bittere oder nicht bittere Flechtensäuren.

3. Die Flechtensäuren sind daher im allgemeinen nicht imstande, Schutzmittel gegen Tierfraß abzugeben.

Manche Tiere, wie Milben, Psociden, scheinen alle möglichen Flechten zu fressen, andere nehmen, selbst im Hungerzustande, nur ganz bestimmte Flechten an.

Das gilt z. B. vom Renntier. Eine in Wien zur Schau gestellte Renntierherde ist, wie mir ein Geograph mitteilte, dem Hungertode nahe gekommen, weil die Tiere die vermeintliche echte Renntierflechte vorgesetzt bekamen, die aber nichts als *Cladina silvatica* (L.) war. Als dann der Aussteller — wie es scheint durch einen Botaniker — veranlaßt wurde, die ächte Renntierflechte (*Cl. rangiferina* [L.]) in den Alpen sammeln zu lassen, wurden die Tiere gerettet. Sie nahmen das neue Futter sofort an. *Cl. rangiferina* enthält nach meinen Untersuchungen Atranorsäure und einen stark bitteren Stoff (Fumarprotocetrarsäure). *Cl. silvatica* dagegen Usninsäure und den gleichen Bitterstoff. Möglicherweise ist es also die Usninsäure, welche das Renntier abschreckt, vielleicht aber ein Stoff, der gar nicht zu den Flechtensäuren gehört.

Für einige Schnecken *(Helix ericetorum, hortensis, nemoralis, pomatia, Succinea amphibia)* zeigte ich l. c., daß sie die

Aufnahme von Vulpinsäure, die nach Kobert auch auf andere Tiere giftig wirkt, entschieden verweigerten, während sie andere Flechtensäuren, auch bittere, ruhig fraßen. Und Stahl l. c. p. 368 führt an, daß *Limax agrestis* und *Arion hortensis* schon durch bloßes Bestreuen des Körpers mit *Evernia vulpina*, die bekanntlich ebenfalls Vulpinsäure enthält, getötet werden können. Entfernt man die Vulpinsäure durch Sodalösung oder andere Auszugsmittel, so wird die Flechte anstandslos gefressen.

Milben fressen *Cetraria pinastri*, obwohl der Thallus neben Usninsäure und Pinastrinsäure auch noch Vulpinsäure enthält.

Wenn gerade diejenigen Organe der Flechten, welche am reichlichsten Flechtensäuren zur Abscheidung bringen, nämlich Soredienhaufen und Schlauchfrüchte, mit großer Vorliebe von den verschiedensten niederen Tieren abgeweidet werden (Milben, Poduriden, Psociden, kleinen Schnecken), so liegt der Grund hierfür einfach darin, daß die genannten Organe zart und weich sind.

Die Flechtensäuren wurden von gewisser Seite auch als Schutzmittel gegen zu starke Transpiration angesprochen.

Unter denjenigen Flechten, deren Thallus in Rinde, Algenzone und Mark differenziert ist, existieren eine große Anzahl, welche in der Rinde relativ reichliche Mengen von Flechtensäuren abscheiden, z. B. *Evernia vulpina, Usnea florida, Thamnolia vermicularis.* In solchen Fällen würden nach der Vermutung von Zukal II, 9, die Abscheidungen mit dazu dienen, die Verdunstungsgröße des Thallus herabzusetzen. Experimentelle Anhaltspunkte hierfür fehlen und sind auch wohl kaum zu geben.

Was die leprösen (staubigen) Flechtenformen (Leprarien) anbetrifft, so dürften die an den Hyphen derselben ganz besonders reichlich auftretenden Flechtensäure-Abscheidungen wohl kaum als Schutzmittel gegen Verdunstung aufzufassen sein, denn solche Formen bilden sich erfahrungsgemäß gerade an solchen Lokalitäten, wo ohnehin anhaltende Feuchtigkeit herrscht.

Vierter Abschnitt.

Die Flechtensäuren als Gift- und Heilstoffe.

Bisher sind nur wenige Flechtensäuren und deren Derivate auf giftige und heilende Wirkungen mit Hilfe des Tierexperiments oder am Krankenbett geprüft worden. Unter den einschlägigen Untersuchungen nehmen diejenigen von R. Kobert und seinen Schülern die erste Stelle ein.

Cetrarsäure (Cetrarin).[1])

Die eingehendsten experimentellen Untersuchungen über die physiologische Wirkung der Cetrarsäure hat W. Ramm (I), ein Schüler Koberts, angestellt. Durch ihn wurden die Ergebnisse früherer Forscher, wie die von H. Köhler, Susczyński, Fortunatoff, Tschelzoff teils widerlegt, teils bestätigt, teils erweitert.

Er experimentierte sowohl mit Tieren (Kalt- und Warmblütlern) als auch mit Menschen. Zu den Tierversuchen bediente er sich des Natronsalzes, das in Wasser leicht löslich ist; zu den Versuchen am Menschen verwandte er die freie Cetrarsäure. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes wurde beim Tierkörper entweder zu Einspritzungen unter die Haut verwandt oder direkt ins Blut (in die Vena jugularis) eingeführt oder in noch anderer Weise benutzt.

Die Resultate der Tierversuche waren folgende:

1. Bei Einspritzung unter die Haut.

a) an Kaltblütlern.

Die tötliche Dosis Cetrarin beträgt für Winterfrösche *(Rana temporaria)* von einem Körpergewicht von 30—35 g

[1]) Über die chemischen Eigenschaften und das Vorkommen in Flechten siehe Seite 176.

2,5 mg, für Sommerfrösche (fast nur *R. temporaria)* von gleichem Gewicht 3 mg. Die tötliche Dosis pro Kilo Frosch würde demnach etwa 0,08 g betragen. Das Gift tötet unter Lähmung des Zentralnervensystems. Das Herz wird nach dem Tode in halbsystolischer Stellung gefunden und hat meist eine weißliche Farbe. Die Urnieren waren häufig recht blutreich.

b) an Warmblütlern.

Die subkutane Einspritzung von 0,18 g Cetrarsäure ist für Kaninchen, Katzen und Hunde nicht tötlich.

Eine absolut tötliche Dosis ist für Hunde, Katzen und Kaninchen erst 0,2 pro kg Körpergewicht.

0,19 Cetrarin pro kg Körpergewicht wird von Katzen und Kaninchen noch eben ertragen, während für Hunde unter Umständen diese Dose bereits tötlich wirken kann.

Nach Anwendung von 0,2 Cetrarin pro kg Körpergewicht tritt bei allen Tierarten der Tod nach höchstens 48 Stunden ein.

Die Erkrankungserscheinungen nach Anwendung von 0,18—0,20 Cetrarin pro kg Körpergewicht bestehen in Durchfall (Katzen, Kaninchen, Hunde) Erbrechen (Hunde, Katzen) und Krämpfen (Hunde, Katzen).

Am schwersten erkranken bei jeder Dosis Hunde, dann Katzen, am besten wird das Gift von den Kaninchen ertragen.

Während bei Kaltblütlern gleich Lähmungserscheinungen auftreten, werden bei fleischfressenden Warmblütlern Reizungserscheinungen von seiten des Nervensystems nie vermißt; die pflanzenfressenden Wärmblütler verhalten sich ähnlich wie Frösche.

2. Bei Einspritzung in die Jugularvene.

Anwendung von 0,15 g Cetrarin pro kg Körpergewicht wirkt bei Kaninchen, Katzen und Hunden meist noch nicht tötlich, wohl aber ruft diese Dosis ernstliche Erkrankungen hervor, welche bei den Hunden am stärksten, bei Kaninchen am schwächsten sind. 0,16 g ist für alle 3 Tierspezies die kleinste tötliche Dosis.

Wenn Einspritzungen von cetrarinsaurem Natron in die Jugularvene gemacht wurden, nachdem der Magendarmkanal durch besondere Anordnung freigelegt war, so ließ sich Folgendes beobachten:

Die Einführung von kleinen Dosen, etwa 7—10 mg (Cetrarsäure) pro kg Tier, ruft bei Pflanzen- und Fleischfressern, nämlich bei Katzen, Hunden und Ziegen deutliche Magenkontraktionen hervor, welche nichts mit Brechbewegungen zu tun haben, sondern den normalerweise auf der Höhe der Verdauung auftretenden entsprechen und in einer Frequenz von 7—8 pro Minute vom Fundus bis zum Pylorus hin verlaufen und eine ganze Stunde hindurch immer wieder auftreten. Von den am nicht vergifteten Tier vorkommenden unterscheiden sie sich dadurch, daß sie auch bei ganz leerem Magen am Hungertiere nicht ausbleiben. Außer durch Einspritzen ins Blut lassen sie sich auch durch die Einführung des Mittels in den Magen hervorrufen. Greift man die Dosis zwei- bis dreimal höher, so fallen die Magenbewegungen recht unbedeutend aus, ja sie können ganz fehlen, dafür kommt es aber zu Bewegungen der Därme, und zwar des Dünndarms und Dickdarms. Atropin ändert an allen diesen Erscheinungen nichts.

Ohne Frage handelt es sich hier um eine ganz spezifische Reizwirkung des Cetrarins auf die Wandungen des Magendarmkanals.

Neubert stellte ferner Versuche an über die Wirkung des Cetrarins auf die Gefäße überlebender Organe und zwar des Darmes und der Niere, über die Wirkung auf das Blut, über die Wirkung auf das isolierte Herz, auf den Blutdruck und auf die Gallenabsonderung. Seine Resultate faßt er wie folgt zusammen:

Auch außerhalb des Körpers kommen erhebliche Darmbewegungen zum Vorschein, wenn die Gefäße der Darmwand (von Hunden) mit cetrarinhaltigem Blute durchströmt werden. Dabei wird die Strombreite weder vermindert noch vermehrt, also auf die peripheren Vasomotoren sowie auf die Gefäßwandung selbst kein Einfluß ausgeübt. Daraus geht hervor, daß wir die durch Cetrarin am lebenden Tier und an durchströmten isolierten Organen auftretenden Darmbewegungen nicht etwa indirekt, d. h. durch Änderungen in der Blutversorgung des Darmes erklären können; die Cetrarin-Peristaltik beruht demnach ausschließlich auf einer spezifischen Reizwirkung auf

die in den Wandungen der Därme und des Magens eingelagerten, der Peristaltik vorstehenden motorischen Apparate.

Beim Durchströmen von Kalbsnieren mit Kalbsblut, gleich nach dem Schlachten der Tiere vorgenommen, wurde keine Änderung der Ausflußmenge bemerkt, selbst wenn die Konzentration des Stoffes im Blute von 1 : 10,000 auf 1 : 1000 gesteigert wurde.

Da die Lösungen von cetrarsaurem Natrium Sauerstoff absorbieren und dabei braun werden, lag die Vermutung nahe, daß das Hämoglobin des Blutes durch cetrarinsaures Natrium in Methaemoglobin umgewandelt werden könne; doch gaben die in dieser Beziehung angestellten Versuche mit Katzen-, Rinder- Kaninchen- und Vogelblut nur negative Resultate.

Das cetrarsaure Natron vermag in einer Konzentration von 1:500 selbst bei mehr als zweistündiger Dauer das am Williams'schen Apparate arbeitende Froschherz kaum zu schädigen. Bei viel größeren Dosen aber wird das Herz in seiner Vitalität geschwächt und nimmt eine halb zusammengezogene Form an.

Bei Kaninchen, Katzen und Hunden ruft die Einführung von cetrarsaurem Natron in die Blutbahn keine wesentliche Steigerung des Blutdruckes hervor; die gegenteiligen Ergebnisse von H. Köhler, Popow und Fortunatoff seien daher unrichtig.

Sowohl bei intravenöser als auch bei subkutaner Einspritzung von cetrarinsaurem Natrium tritt bei Katzen und Hunden eine sehr bald vorübergehende Vermehrung der Gallensekretion ein, falls bei den Versuchstieren eine akute Gallenfistel angelegt wurde. Die gleichen Ergebnisse erhielt Fortunatoff. Auf das Stadium der Gallenvermehrung folgt dann eines der Verminderung.

Aus den Tierversuchen zieht Neubert für die Behandlung des kranken Menschen folgende Schlußfolgerungen:

1. So ungiftig das Cetrarin bei Einführung ins Unterhautgewebe oder gar ins Blut wirkt, so ist es doch bei stomachaler Darreichung kleiner Dosen (0,2) selbst für kleine Tiere ohne störende Einwirkung, so daß man es ohne Bedenken selbst zarten Patienten reichen kann.

2. Fast ausnahmslos treten nach kleinen Dosen des Mittels Magenbewegungen, von der Cardia zum Pylorus hin, ein. Daher wird das Mittel als Entleerungsmittel des überfüllten Magens nach dem Darme hin vielleicht anwendbar sein. Auch bei motorischer Schwäche des Magens scheint es mir recht indiziert zu sein.

3. In etwas größeren Dosen macht das Cetrarin bei Tieren Darmbewegungen und Durchfall. Es wird sich daher empfehlen, dasselbe als mildes Laxans bei den verschiedensten Formen von chronischer Verstopfung zu versuchen. Man wird es, wo man die Magenwirkung ausschließen will, als freie Cetrarsäure verabreichen, die den Magen ungelöst passiert, im Darm aber sich langsam und vollständig löst.

4. In allen Fällen zeigte sich bei der Sektion der Versuchstiere die Schleimhaut des Magendarmkanals blutreicher und sukkulenter, als bei nicht vergifteten Tieren. Daher scheint das Mittel bei Chlorose in ähnlicher Weise indiziert, wie das Eisen nach der Theorie der Pharmakologen, um die anämische Magendarmschleimhaut hyperämisch zu machen und dadurch den Verdauungsprozeß zu begünstigen. Auch die Wirkung auf die Gallenabsonderung dürfte hierzu beitragen.

5. Das Cetrarin hat sich bei allen Warmblütlern als nervöses Excitans erwiesen, welches sogar heftige Konvulsionen machen kann. Es wäre denkbar, daß auch diese Wirkung, z. B. bei deprimierten Geisteskranken, die abführende unterstützt.

Endlich hat Neubert auch Versuche am Menschen angestellt und zwar an bleichsüchtigen, appetitlosen, verstopften Individuen. Die Verabreichung von freiem Cetrarin, zweimal täglich in Dosen von 0,1 g (in Oblaten), führte sowohl zu einer starken Vermehrung der roten und der weißen Blutkörperchen, als auch zu erhöhtem Appetit und regelmäßigem, normalem Stuhlgang.

Auf Grund dieser Versuche sowie auch der Tierversuche glaubt Neubert das Cetrarin als Heilmittel bei Anaemie, Chlorose, Appetitlosigkeit, Verstopfung sehr empfehlen zu dürfen.

Später hat R. Kobert III das Cetrarin auch in Verbindung mit Haemol und Haemogallol als Mittel gegen Bleichsucht empfohlen.

Man nahm bis in die neueste Zeit allgemein an, daß das Cetrarin (Cetrarsäure) in der *Cetraria islandica* L. selbst vorhanden sei. Allein nach den Untersuchungen von O. Hesse XVII, 455—481 und IX, 297—301 ist dies keineswegs der Fall. Allerdings findet sich in dem „isländischen Moos" ein Bitterstoff vor, die Fumar-Protecetrarsäure Hesses, doch ist er nicht mit dem Cetrarin identisch, wohl aber liefert er bei Behandlung mit alkoholischem Kali Cetrarin und Fumarsäure. Da man nun bisher zur Gewinnung des in *Cetraria islandica* enthaltenen Bitterstoffes Extraktion der Flechte mit alkoholischem Kali und Ausfällen des Auszugs mit Salzsäure anwandte, so mußte man stets die obigen Zersetzungsprodukte der Fumar-Protocetrarsäure (Cetrarin und Fumarsäure) erhalten.

Es bleibt also noch zu prüfen, welche Wirkungen der in der Flechte selbst enthaltene Bitterstoff auf den tierischen und menschlichen Körper ausübt, insbesondere, ob er in etwaiger günstiger Wirkung mit dem Cetrarin in Wettkampf treten kann.

Über die Cetrarsäure und Fumarprotocetrarsäure als Mittel gegen Erbrechen hat Guesdon I vor einigen Jahren Untersuchungen mitgeteilt. Auch von Gigon wurde Cetrarsäure als ein sehr wirksames Antiemeticum empfohlen. „Der Autor verwendete es bei Erbrechen auf tuberkulöser, stomachaler und hysterischer Grundlage und nach der Chloroformnarkose stets mit Erfolg; es erwies sich aber auch bei Erbrechen der Graviden und bei Seekrankheit als ein brauchbares Medikament. Man kann mehrmals täglich 20—30 Tropfen einer alkoholischen Cetrarsäurelösung darreichen, deren Stärke aber nicht angegeben ist. Es sollen sich hiervon sogar bis zu 200 Tropfen ohne schädliche Nebenwirkung einnehmen lassen. Da die sonst übliche Dosis 0,1—0,2 g beträgt, dürfte man für die genannten Zwecke mit einer 2proz. Lösung auskommen." (Kobert, in Merks Jahresbericht für 1905, S. 50.)

Vulpinsäure.[1])

Die Wirkungen der Vulpinsäure auf den Tierkörper sind von R. Kobert I und dessen Schüler Neuberg I eingehend studiert worden.

[1]) Vgl. S. 76.

Die Untersuchungen Koberts an Kalt- und Warmblütlern, meist mit vulpinsaurem Natrium angestellt, führten zu folgenden Resultaten:

1. Die irritierende Wirkung der pulverisierten Flechte für Schleimhäute kommt in gleichem Grade der pulverisierten Säure zu. Auch Auflösungen der Säure resp. ihrer Salze wirken bei längerem Kontakt auf Schleimhäute reizend.

2. Elementarorganismen sterben in solchen Lösungen schneller ab als in Lösungen indifferenter Salze.

3. Isolierte Froschmuskeln sterben darin binnen 8 Stunden ab bei einer Konzentration von 1:4000.

4. Das am Williams'schen Apparat arbeitende Froschherz wird von vulpinsaurem Natron bei einer Konzentration von 1:6600 binnen 1 Stunde und von 1:13000 binnen $1^1/_2$ Stunden getötet.

5. Am ganzen Frosch ergreift die Wirkung gleichzeitig das Zentralnervensystem und das Herz. Dosen von 4 mg Säure, als Natronsalz gegeben, töten selbst große Exemplare. Bei Esculenten wird das Nervensystem davon gleich gelähmt: bei Temporarien können Reizungserscheinungen der motorischen Sphäre, selbst Tetanus vorhergehen. Am Herzen wird gleichzeitig der muskuläre wie der nervöse Apparat bis zur Funktionsunfähigkeit abgeschwächt.

6. Am Warmblütler erwies sich die Säure als Natronsalz innerlich, subkutan oder intravenös injiziert, ebenfalls als giftig. Am empfindlichsten sind Katzen, bei denen pro kg innerlich 30 mg und intravenös 25 mg tötlich wirkten. Am unempfindlichsten ist, wie für viele andere Gifte so auch für die Vulpinsäure, der Igel, welcher per os Dosen von 121 mg pro kg Körpergewicht überstehen kann.

7. Die Symptome, welche namentlich an Katzen studiert wurden, bestehen in Dyspnoë, Erbrechen, Zuckungen, Ansteigen des Blutdrucks und Pulsverlangsamung, welche Erscheinungen zentral bedingt sind durch Reizen des Atemzentrums, vasomotorischen Zentrums, Hirnkrampfzentrums und Brechzentrums. Bei Applikation des Giftes in den Magen wird dieser außerdem noch lokal gereizt und dadurch der Brechreiz verstärkt. Chloralhydrat unterdrückt die Krämpfe, aber nicht die Atemnot.

8. Bei ganz akuter intravenöser Vergiftung brauchen sich keine groben anatomischen Veränderungen an der Leiche zu finden, und bei mikroskopischer Prüfung des sezernierenden Nierenparenchyms finden sich beim Kaninchen amorphe oder halbkristallinische Massen von vulpinsaurem Kalk.

9. Bei subakuter oder chronischer Vergiftung per os finden sich deutliche Irritationserscheinungen der ersten Wege, welche sich bis zur Geschwürsbildung steigern können, sowie Albuminurie und Nephritis.

10 In nicht allen Fällen, aber doch nicht selten, enthielt der Harn der akut, aber nicht zu rasch vergifteten Tiere eine reduzierende Substanz, welche teils Zucker, teils Glykuronsäure zu sein schien. Beim Igel, wo diese Säure schon normaler Weise vorhanden sein kann, wurde die Ausscheidung derselben wesentlich gesteigert.

11. Ein Unterschied zwischen synthetischer und aus *Evernia vulpina* dargestellter Vulpinsäure ist nicht vorhanden.

12. Der Nachweis der Vulpinsäure ließ sich sowohl im Harn als im Blut führen. Zum Nachweis im Blute wurde das (Kobert'sche) Verfahren der Zinkfällung des Blutes angewandt. Das Ausschütteln aus dem Harn gelang am besten mit Chloroform bei saurer Reaktion. Der in sodahaltigem Wasser aufgenommene Verdunstungsrückstand gab mit Metallsalzen sowie mit Säuren Niederschläge, welche z. T. schön kristallinisch wurden.

Neuberg I, der ebenfalls mit vulpinsaurem Natrium experimentierte, und zwar an Katzen, Hunden und Kaninchen, erhielt folgende Resultate:

1. Die Vulpinsäure ist für Kaltblütler wie für Warmblütler ein tötliches Gift. Frösche werden schon von 2 mg Säure getötet. Fleischfresser von ca. 20 mg pro kg, Pflanzenfresser vertragen ungefähr die doppelte Dosis.

2. Das konstanteste Symptom der Vulpinsäurevergiftung ist die Dyspnoë, bestehend in einer Beschleunigung der Atmung ohne Steigerung der Tiefe.

3. Von anderen begleitenden Symptomen finden sich am häufigsten Krämpfe und Erbrechen, sowie Eiweiß und Zucker im Harn.

4. Die Vulpinsäure hat auf den Blutdruck und den Puls in nicht toxischen Dosen keinen Einfluß.

5. Letale Dosen von Vulpinsäure erzeugen kurzdauernde Blutdrucksteigerung, der jedoch bald ein Abfall folgt.

6. Die genannten Symptome sind durch zentrale Wirkung der Vulpinsäure bedingt (mit Ausnahme der Harnveränderungen).

7. Die Vulpinsäure verläßt den Körper nicht unverändert.

8. Bei einer Konzentration von ca. 1 : 150 hebt sie die Gerinnung des Blutes auf.

9. Der pathologisch-anatomische Befund bietet kein für Vulpinsäurevergiftung charakteristisches Symptom.

10. Für Ascariden ist die Säure kein starkes Gift. In Lösungen, die weniger als 1 cg im ccm enthalten, leben die Würmer noch nach 30 Stunden; in 2proz. Lösung sterben sie schon nach 8—14 Stunden ab.

Ich möchte noch darauf hinweisen, daß die Flechte, in der die Vulpinsäure zuerst nachgewiesen wurde, nämlich *Evernia vulpina* (L.), von den skandinavischen Bauern von Alters her zum Vergiften von Wölfen benutzt ward, indem man einem aus Krähenaugen bestehenden Köder Teile der Flechte beimengte, mitunter auch noch Glassplitter zufügte, offenbar um innere Verwundungen an den Tieren hervorzurufen, von denen aus die Vulpinsäure dann leicht ins Blut kommen konnte. Die Skandinavier machten ferner die Beobachtung, daß die Flechte auch für Hunde, nicht aber für Füchse tötlich sei. Noch im Jahre 1871 schrieb Th. Fries (I, 33) in Bezug auf die genannte Lichene „ad lupos necandos adhibetur, etiam canibus, non vero vulpibus noxia dicitur".

Nach den Beobachtungen von Zopf XI, 608 werden Kartoffelscheiben, deren Oberfläche mit Vulpinsäure-Kriställchen eingerieben ist, von allen Schnecken, mit denen experimentiert wurde *(Helix pomatia, nemoralis, hortensis, ericetorum. Succinea amphibia)* nicht angerührt, selbst wenn die Tiere zuvor ausgehungert sind. Setzt man sie auf die eingeriebene Fläche, so scheiden sie stark Schleim ab und suchen bald aus dem Bereich der Säure zu kommen. Die Säure übt also auf diese Tiere eine entschieden abstoßende Wirkung aus und dürfte wohl auch für sie giftig sein.

Pinastrinsäure.[1])

Koberts (I, 165) Prüfung einer Probe des Zopf'schen Originalpräparates hat ergeben, daß die Säure für Frösche ebenso giftig ist wie Vulpinsäure. Nähere Daten über ihre Wirkung hat Kobert noch nicht veröffentlicht.

Wahrscheinlich ist die Pinastrinsäure auch für Füchse, nicht aber für Hunde und Wölfe giftig, denn die Landleute Norwegens haben die Erfahrung gemacht, daß die Pinastrinsäure enthaltende *Cetraria juniperina* für Füchse, nicht aber für Wölfe und Hunde tötlich sei. Th. Fries (I, 166) sagt nämlich: Vulpibus, non vero lupis canibusque perniciosum hunc lichenem perhibent rusticolae Herjedalenses.

Mit Kriställchen der Säure stark eingeriebene Kartoffelscheiben werden von einer Schnecke *(Helix hortensis)* nach Zopf XI, 607 gefressen, ohne daß die Tiere irgendwelche Vergiftungserscheinungen zeigen. In den Exkrementen waren die Kriställchen und ihre Fragmente unverändert nachzuweisen.

Pulvinsäure.

Da Vulpinsäure und Pinastrinsäure Derivate der Pulvinsäure darstellen (die in Flechten übrigens nicht vorkommt), so haben Kobert (I, 164) und besonders Neuberg I eine Prüfung der letzteren, in Form des Natriumsalzes, vorgenommen, und Neuberg hat dabei folgende Resultate gewonnen:

1. Die Pulvinsäure ist für Frösche giftig. Die letale Dosis beträgt für einen mittelgroßen Frosch von ca. 45 g 0,02 g.
2. Der Tod der Frösche erfolgt durch Lähmung des Zentralnervensystems und des Herzens.
3. Für Warmblütler ist die Pulvinsäure nicht erheblich giftig.
4. Die Pulvinsäure kann in ihrer ganzen Menge aus dem Harn der Versuchstiere wiedergewonnen werden.
5. Außer der unveränderten Pulvinsäure tritt Glycuronsäure im Harn auf.

Die Pulvinsäure erweist sich also als weniger giftig wie die Vulpinsäure, die ja den Methylester der Pulvinsäure darstellt, und wie die Pinastrinsäure, die nach Hesse eine Oxypulvinsäure ist.

[1]) Über die chemischen Eigenschaften und das Vorkommen in Flechten s. S. 94.

Rhizocarpsäure.

Nach Zopf XI, 607 werden frische Kartoffelscheiben, die man mit den Kristallen der Säure stark eingerieben hat, von *Helix pomatia* mit großem Appetit gefressen, ohne daß die Tiere irgendwelche Krankheitserscheinungen zeigen. In den Exkrementen, die von der Säure intensiv zitronengelb gefärbt wurden, waren die Kristalle intakt vorhanden.

Pikrolicheninsäure (Pikrolichenin).

Alms (I, 67) empfahl diesen auf S. 253 charakterisierten, sehr stark bitteren Körper als Mittel gegen Wechselfieber in Dosen von mehreren Decigramm. Er sagt:

„Die intensive chinaähnliche Bitterkeit der Pikrolicheninsäure ließ mich eine fiebervertreibende Kraft in demselben vermuten, und mit Vergnügen sah ich die zu diesem Behufe angestellten Versuche mit glänzendem Erfolge gekrönt. Mehrere am hartnäckigsten Wechselfieber von verschiedenem Typus leidende Individuen wurden von 12—24 Gran meines Flechtenstoffes, der mit Zucker abgerieben granweise gereicht wird, vollkommen wiederhergestellt, ohne daß sich nach Verlauf mehrerer Monate ein Recidiv der Fieberanfälle geäußert hätte. Die Verhütung der Recidive des Fiebers, welche Wirkung leider der Chinarinde und deren Alkaloiden mangelt, dürfte diesen Stoff besonders eines Platzes in unserem Arzneischatze würdigen."

In der Folge scheint eine arzneiliche Verwendung reinen Pikrolichenins nicht wieder stattgefunden zu haben; wohl aber hat man die Flechte, die diesen Stoff liefert, die *Pertusaria amara* Ach. in rohem Zustande noch mehrfach als Mittel gegen Wechselfieber benutzt.

A. Bossu 520 bemerkt zu dieser Flechte: „Son amertume est comparable à celle du sulfate de quinine, dont il est le meilleur succédané, suivant quelques médecins. Il s'administre sous la forme pilulaire de préférence à toute autre poudre, de 1 g à 1,5 g pour combattre les fièvres paludéennes intermittentes" (aus Acloque, 320).

Wiederholt habe ich beobachtet, daß die *Pertusaria amara* von großen Nacktschnecken *(Limax)* förmlich abgeweidet wird, und ich schließe daraus, daß der Bitterstoff auf solche

Tiere keine giftigen Wirkungen äußert, ja ihnen nicht einmal unangenehm schmecken dürfte.

Parietin.

(Flechtenchrysophansäure Rochlederś und Heldts, Physciasäure Paternòs, Chrysophyscin Lilienthals Physcion Hesses).

Das Parietin ist zuerst aus *Xanthoria parietina* (L.) isoliert worden. Sander I, ein Nordhäuser Arzt, empfahl die Flechte zu Anfang vorigen Jahrhunderts als Ersatzmittel der Chinarinde[1]), doch wurde seitens Mònkewitz I später gezeigt, daß die Flechte unwirksam sei.

Eine zeitlang identifizierte man die Flechtenchrysophansäure ohne weiteres mit der Rhabarber-Chrysophansäure und übertrug infolgedessen die Wirkungen der letzteren auf erstere, ohne überhaupt Versuche angestellt zu haben.

Als dann Lilienthal I fand, daß die Flechtenchrysophansäure von der Rhabarber-Chrysophansäure chemisch verschieden sei, wurde erstere von R. Kobert (siehe Lilienthal I, 47) auf etwaige giftige Wirkungen bei Tieren untersucht, wobei sich zeigte, daß 2 g Parietin, pro Kilo Katze, innerlich gegeben, völlig wirkungslos waren.

Lichesterinsäure.

Die aus *Cetraria islandica* dargestellte, in der Flechte selbst bekanntlich nicht vorhandene Säure ist von R. Kobert in ihrer Wirkung auf den Tierkörper geprüft worden.

Kobert hat ferner ein von mir aus *Cetraria cucullata* isoliertes Präparat der bei 104—105° schmelzenden Protolichesterinsäure untersucht. Laut seiner brieflichen Mitteilung hat sich ganz dieselbe Wirkung herausgestellt, wie sie die Lichesterinsäure äußert, nämlich eine hämolytische.

[1]) Vgl. auch Pfaff I.

Fünfter Abschnitt.

Die Flechtensäuren in technischer Beziehung.

Es gibt eine Reihe von Flechtensäuren, die indirekt eine gewisse industrielle Bedeutung erlangt haben, indem sie schön rote oder violette Umwandlungsprodukte liefern, die unter dem Namen der „Orseillefarbstoffe“ zu Färbereizwecken verwendet werden.[1]) Vor der Erfindung der Anilinfarben spielten diese Farbstoffe in der Färbetechnik eine höchst bedeutsame Rolle. In dem Maße aber, als die Anilinfarben in Anwendung kamen, ging ihre Bedeutung mehr und mehr zurück. Indessen besitzen sie so wertvolle färbungstechnische Eigenschaften, daß sie nie ganz ersetzt werden konnten und, nach dem Urteile verschiedener wissenschaftlicher Techniker (z. B. Möhlaus) auch in Zukunft wohl kaum ganz verdrängt werden dürften.

Zu denjenigen Flechtensäuren, welche „Orseille“ zu liefern imstande sind, gehören Erythrin, Erythrinsäure, Lecanorsäure (Orsellsäure), Gyrophorsäure, Evernsäure, Ramalsäure.

Diese Säuren werden, wie wir bereits früher sahen, durch Ammoniak (und andere Alkalien) gespalten in Orcin und Kohlensäure. Läßt man die ammoniakalische Lösung längere Zeit an der Luft stehen, so wandelt sich das Orcin unter Aufnahme von Ammoniak und Sauerstoff in Orcein um, und dieses bildet den Hauptbestandteil des als Orseille in den Handel kommenden Farbenmaterials: es ist das eigentliche färbende Prinzip in der Orseille.

---

[1]) Vgl. hierüber die zusammenfassenden Darstellungen von H. Rupe, sowie von F. Krasser.

Hiernach müßte es rationell erscheinen, das Orcein aus den reinen Flechtensäuren darzustellen, denn ein solches Produkt müßte sehr rein sein.

Allein die Gewinnung reiner Flechtensäuren und reinen Orceins im Großen ist ziemlich umständlich und dabei kostspielig. Man verzichtet daher in der Praxis hierauf und stellt sich lieber ein unreines Orcein in Form von Orseillepräparaten her, was mittelst hergebrachter roher Verfahren, wie sie in den Orseillefabriken zur Anwendung kommen, mit relativ geringen Kosten im großen Maßstabe möglich ist.

Ältere Verfahren dieser Art bestanden darin, daß man die Flechtenmassen mit Urin übergoß, das Ganze der Fäulnis überließ und später Ätzkalk zusetzte, event. auch etwas Alaun.

Der Sinn solcher Verfahren ist folgender: Es entsteht in dem Urin eine Gärung, welche durch Bakterien verursacht wird. Hierbei wird der Harnstoff des Urins in kohlensaures Ammoniak übergeführt, dieses wirkt auf die Flechtensäuren spaltend ein, es entsteht dabei neben Kohlensäure Orcin, das sich später in Orcein umwandelt. Nach dem Endprodukt nannte man die Gärung Orcein- oder Orseillegärung.[1]) Der Zusatz von Ätzkalk sollte offenbar eine Lösung der Flechtensäuren und zugleich ihre Spaltung in Orcin und Kohlensäure begünstigen, das Alaun wohl den Gärungsprozeß mäßigen.

Nach Rupe I, 143 verfuhr man speziell folgendermaßen: Die Flechtenmasse wurde von Unreinigkeiten wie Sand, Erde durch Sieben befreit und dann zwischen Mühlsteinen, gewöhnlich unter Wasserzusatz, fein zerrieben. Den erhaltenen Teig brachte man in muldenförmige Holzkästen von 2 m Länge, 0,8 m Tiefe, 0,4 m untere, 0,6 m obere Weite, die durch einen Deckel gut verschließbar waren. Jeder Kasten faßte 100 kg Flechte und 120 kg Urin. Man rührt die Masse oft um und setzt nach mehreren Tagen, wenn die Gärung vollendet ist, 5 kg Ätzkalk zu, sowie $^1/_9$ kg Alaun. Es muß, sobald lebhafte Gärung eintritt, alle halbe Stunden umgerührt werden. Sobald die Gärung sich dem Ende nähert, wird alle 6 oder 12 Stunden umgerührt, die ganze Teigmasse aber noch mehrere Wochen lang in der Mulde gelassen. Sie erscheint nach dieser Zeit violett und wird nun ausgeschöpft, um in den Handel gebracht zu werden.

Spätere Verfahren bestanden in Behandlung der gemahlenen und ausgekochten Flechten mit verdünntem Ätzammoniak (Gaswasser) in besondern Behältern mit Rührvorrichtung, unter Luftzufuhr und schließlicher Erwärmung.

[1]) Czapek II faßt den Vorgang bei der Orseillegärung wesentlich anders auf. Seine Auffassung ist noch nachzuprüfen.

Nach Rupe I war die spezielle Anordnung für das Verfahren von Thillaye folgende:

150 kg gemahlene Orseilleflechte werden mit 150 kg Wasser gekocht oder zwei Tage maceriert. Die feuchte Masse wird in einen hermetisch schließenden zylindrischen Kasten gebracht, der versehen ist mit Rührwerk, einer Tür, einer Ausmündungsröhre für entweichendes, in Wasser aufzufangendes Ammoniak sowie einer Röhre, durch die Luft eingepumpt werden kann, und der durch Dampf von außen etwas erwärmt werden kann. Zu der Flechtenmasse bringt man zunächst 10 kg Ammoniaklösung (von ungefähr 20%) und setzt die Rührvorrichtung 6 Stunden lang in Gang. Vom dritten Tage an wird alle 4 Stunden umgerührt und zwar 2 Stunden lang, ferner 10 kg Ammoniak obiger Stärke zugegeben, Luft eingeblasen und zeitweise mäßig erwärmt, unter Umrühren. So geht es bis zum 8. Tage, wo nochmals 10 kg Ammoniak zugegeben werden; am 9. und 10. Tage wird das Rühren der Masse und die Luftzufuhr fortgesetzt. Die Erwärmung wird bis auf 30° getrieben, aber nicht zu lange fortgesetzt. Man setzt endlich 3% gebrannten Kalk zu, wenn die Orseille zum Färben bestimmt ist, oder ½—1% Soda, wenn sie zur Druckerei dienen soll. Bis zum 15. Tage wird das Rühren der Masse weiter geführt, jetzt ist der Orseilleteig fertig.

Es sind noch verschiedene andere Verfahren zur Orseillegewinnung vorgeschlagen worden,[1]) doch scheinen sie in der Praxis wenig oder gar nicht zur Anwendung gekommen zu sein.

So schlug Gaultier de Claubry vor, die zerschnittenen Flechten mit der 6 fachen Menge einer 5 proz. Ätzkalklösung kurze Zeit (höchstens 1 Stunde) auszuziehen, die so erhaltene abzugießende Lösung mit Salzsäure zu fällen und den entstandenen Niederschlag, der die betreffende rohe Flechtensäure enthält, zu sammeln und mit Ammoniak in Orcein umzuwandeln.

Andere Orseillepräparate. Wird der Orseilleteig (Orseille en pâte) mit Wasser ausgezogen und die Lösung bei gelinder Wärme eingedampft, so erhält man den Orseilleextrakt oder Orseillekarmin.

In Stücke geformt, getrocknet und eventuell gepulvert stellt dasselbe den Persio oder Cudbear dar.

Als echte Orseille bezeichnet man ein von Helaine I, 126 dargestelltes Präparat.

„Käufliche Orseille wird mit dem 20 fachen Gewicht kochenden Wassers angerührt, und der heißen Lösung 1 Teil zinnsaures Ammoniak zugesetzt. Die unter gutem Umrühren bis auf 60° abgekühlte Flüssigkeit wird dekantiert. Den Niederschlag preßt man aus, bringt ihn mit dem 10fachen Gewicht heißen Wassers zusammen, dekantiert und vereinigt die Flüssigkeit mit der ersten. Der sich absetzende Niederschlag stellt die echte Orseille dar."

Als französischen Purpur, Pourpre français, bezeichnet man ein Präparat, das nach Guinon (bei Persoz I, 139) in folgender Weise dargestellt wird:

---

[1]) Vgl. über dieselben Rupe I, 145.

Man zieht die Flechten einige Minuten lang mit kalter Ammoniakflüssigkeit aus, seiht die Lösung ab und fällt mit Salzsäure. Die Fällung sammelt man, löst sie aufs Neue in Ammoniak und setzt die Lösung in flachen Gefäßen der Luft aus, bis sie kirschrot geworden ist, worauf man auf 70—75° erwärmt, bis Purpurfarbe auftritt.

Aus dieser Lösung läßt sich der Farbstoff durch verdünnte Schwefelsäure oder Weinsäure fällen. Er ist kräftig violett gefärbt. Wird die purpurrote ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium versetzt, so entsteht ein Kalklack, der getrocknet eine schöne violette Masse darstellt, welche gleichfalls als *Pourpre français* in den Handel kam.

Die Orseillefabrikation wird namentlich in Frankreich und Holland betrieben. Dem in den genannten Orseillepräparaten vorhandenen Orcein kommt die wertvolle Fähigkeit zu, die animalische Faser direkt und in verschiedenen Tönen von Rot und Violett zu färben. Auch nach Entdeckung derjenigen Anilinfarben, die ähnliche Nuancen hervorbringen, blieb ihm immer noch der Vorzug, unter den verschiedensten Bedingungen verwandt werden zu können, während die Anilinfarben nur in sauren Bädern von der Faser absorbiert werden (Möhlau).

Man hat Orseillepräparate sowohl zum Färben von Seide und Wolle, als auch in der Druckerei verwandt.

Rupe I, 169 sagt: Orseille färbt Wolle und Seide direkt an im neutralen, schwach sauren und schwach alkalischen, kochenden Bade; je nach dem zur Verwendung gelangenden Präparate erhält man rein rote bis violette Farben; durch Zusatz von gelben, roten oder blauen Farbstoffen kann man beliebig nüancieren. Die Orseillefarben sind schön und voll und egalisieren gut, doch sind sie nicht besonders lichtecht. Die schönsten Resultate erzielte man bei der Anwendung von Französisch-Purpur, damit konnte auch, in essigsaurer Lösung, auf Kattun und Albamin gedruckt werden. Zum Beizen der Wolle für Orseille wurde mit Zinnsalz und Weinstein oder Alaun angesotten, besonders wurden diese Beizen für Wolldruck benutzt.

Neuerdings kommt das Orcein auch mehrfach für die mikroskopische Färbetechnik in Betracht, so z. B. bei dem Unna-Tänzer'schen Verfahren zur Färbung elastischen Gewebes, sowie als Beize für Geißelfärbung bei Bakterien nach Bowhill I.

Als Orseilleflechten könnten im allgemeinen alle die zahlreichen Lichenenarten dienen, welche Orcinderivate resp. Orsellinsäurederivate enthalten in Form von Lecanorsäure, Erythrinsäure, Erythrin, Gyrophorsäure, Diploschistessäure, Ramalsäure, Evernsäure, Olivetorsäure und andere.

Aber die Praxis beschränkt sich auf die Verarbeitung von nur wenigen Spezies, nämlich solchen, die in besonders

großen Mengen in den Handel gebracht werden können und dabei nicht zu arm an jenen Flechtensäuren sind, auch keine Flechtensäuren enthalten, welche bei der Orseillebereitung störende Nebenprodukte liefern würden.

Unter diesen wenigen Flechten nehmen von jeher die wichtigste Stelle ein mehrere Vertreter der in ihrer äußeren Form als Strauchflechten auftretenden Gattung *Roccella*:

Fig. 63.

Roccella fuciformis (L.) Teil eines Thallus mit Soralen. Nach Darbishire, aus Wiesner, Rohstoffe.

1. *R. fuciformis* (L.) DC., Erythrin enthaltend, an felsigen Küsten von Großbritannien, Frankreich, Spanien, den Kanaren, des Senegal- und Kongogebietes (Fig. 63).

2. *R. Montagnei* Bél. in Afrika vom 20.—30.° südlicher Breite, Südindien, Ceylon, Sumatra, Java, China, auf den Philippinen, immer auf Bäumen oder totem Holz wachsend, ebenfalls Erythrin führend (Fig. 64).

3. Die Lecanorsäure erzeugende *R. tinctoria* DC (Fig. 65), die an den Mittelmeerküsten des westlichen Europa und Afrika, an der Westküste Afrikas bis zum Senegal, auf Ascension, am Cap und auf Socotra vorkommt, immer nur auf Steinen des Gestades auftretend.

4. *R. phycopsis* Ach. (Fig. 66) an der Südküste Großbritanniens, der Mittelmeerküste, auf den Kanaren, Madeira, Madagaskar, Neukaledonien auf Steinen wie auf altem Holz vorkommend und Erythrin enthaltend.

5. *R. portentosa* Mtg. (Fig. 67) Lecanorsäure enthaltend, in Chile und Peru auf steiniger Grundlage.

6. *R. peruensis* Krphb. (Fig. 68), Erythrin enthaltend, auf Holz in Amerika: Peru, Chile, Ecuador, Kalifornien, Mexiko, St. Domingo.

7. *R. sinensis* Nyl., Lecanorsäure enthaltend, in China.

8. *R. canariensis* Darbish. in Menge an der Küste der Kanaren auf Stein.[1])

Zum Versand kommen nach Hildebrandt die überseeischen Roccellen gewöhnlich zu Ballen von 200—500 kg zusammengepreßt. Nächst den Roccellen fanden vielfache Verwendung einige krustige Lecanora-Arten, speziell *L. (Ochrolechia) tartarea* (L.), eine im Hochgebirge und im hohen Norden auf Erde über Moosen, sowie an Felsen und dem Grunde der Baumstämme häufige Lichene. Sie kam namentlich aus Skandinavien, wo sie

Fig. 64.

Roccella Montagnei Bél. Thallus mit Soralen. Nach Darbishire, aus Wiesner, Rohstoffe.

Fig. 65.

Roccella tinctoria DC. Thallus mit Soralen, von den Kanaren. Nach Wiesner, Rohstoffe.

[1]) Diese Angaben bei Darbishire I, wo man auch die genaueren Unterscheidungsmerkmale der verschiedenen Arten vorfindet.

besonders massig auftritt, sowie aus der Auvergne und lieferte Orseille de terre. Die den Farbstoff liefernde Flechtensäure ist nach Stenhouse Gyrophorsäure, was meine eigenen Untersuchungen bestätigten.

Fig. 66.

Roccella phycopsis Ach. Thallus mit Soralen. Nach Darbishire aus Wiesner, Rohstoffe.

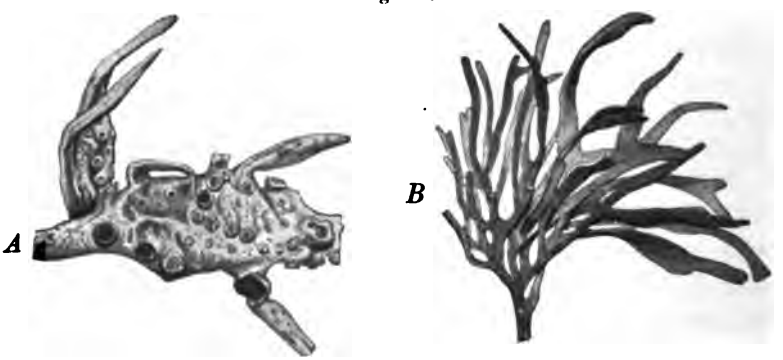
Fig. 67.

Roccella portentosa Mtg. Steriler Thallus von Canada. Aus Wiesner, Rohstoffe.

Vielfach war die Flechte versehen mit Beimengungen der ähnlichen *Lecanora (Ochrolechia) androgyna* (Hoffm.), welche nach Zopf XXI, 301 ebenfalls Gyrophorsäure erzeugt.

Die in den Büchern häufig wiederkehrende Angabe, daß auch *Lecanora* (*Ochrolechia*) *parella* (L.) eine Orseilleflechte

Fig. 68.



Roccella peruensis Krphbr. *A* Thallusstück der breiten Form mit Apothecien. *B* Teil eines sterilen Thallus, aus Venezuela. Aus Wiesner, Rohstoffe.

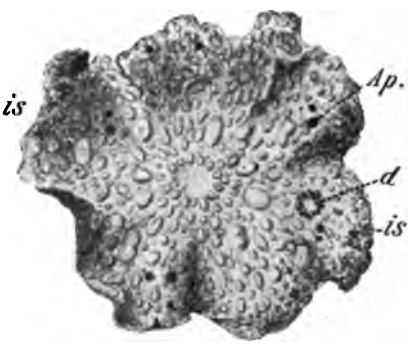
sei (sie sollte nach Schunck I Lecanorsäure enthalten), beruht auf falscher Bestimmung der Flechte, wie bereits Hesse XV, 561 angab und ich selbst bestätigen konnte.

Variolaria oreina Ach. wurde besonders in der Auvergne, *V. dealbata* DC. besonders in den Pyrenäen gesammelt.

Von Lecideenartigen Flechten ist die Nabelflechte, *Umbilicaria pustulata* (L.) (Fig. 69) hervorzuheben, die an Urgestein und Sandstein in Gebirgen häufig auftritt und als Orseille liefernden Stoff Gyrophorsäure enthält. Sie kam früher in ganzen Schiffsladungen aus Skandinavien (Stenhouse).

Die Orseilleflechten werden hauptsächlich über Marseille, Havre, London und Hamburg eingeführt.

Fig. 69.



Orseille, welche aus Erdflechten *(Lecanora tartarea)* gewonnen wurde, nannte man *Orseille de terre*, solche, die man aus den Roccellen erzeugte, *Orseille de mer*, und übertrug diese Bezeichnungen schließlich auf die Flechten selbst.

Lakmus (lacca musci, frz. tournesol): Aus den Flechtensäuren der Orseilleflechten läßt sich noch ein zweites Farbmaterial darstellen, der Lakmus.

Das älteste Verfahren bestand, wie bei der Orseillebereitung darin, daß man die zerkleinerten Flechtenmassen mit Urin übergoß, das Ganze einer gleichfalls durch Spaltpilze hervorgerufenen Gärung, der „Lakmusgärung" überließ, aber außer Kalk noch Pottasche hinzufügte, eventuell auch etwas Alaun Der anfänglich violette später blaue Brei wird mit gemahlener Kreide und Gips versetzt und die abgepreßte Masse in Würfel geformt und an der Luft getrocknet.

Später verwandte man statt Urin, bei dessen Gärung sich kohlensaures Ammoniak entwickelt, letzteres selbst.

Nach Gélis ist die Bildung des Lakmus wesentlich an das gleichzeitige Vorhandensein von kohlensaurem fixen Alkali und von Ammoniak geknüpft. Die Lakmusfabrikation wird namentlich in Holland betrieben.

Verwendet wird Lakmus als Indikator für Säuren und Alkalien, sowie zum Bläuen von Wäsche und Färben von Wein.

Der rohe Lakmus des Handels ist kein einheitlicher Körper, sondern wie zuerst Kane I zeigte, ein Gemisch von drei verschiedenen Körpern, dem eigentlichen Lakmusfarbstoff oder Azolitmin, dem Erythrolein und dem Erythrolitmin.

Das Azolitmin, eine stickstoffhaltige Substanz von etwa der Zusammensetzung $C_7H_7NO_4$ stellt ein dunkelbraunes amorphes Pulver dar, ist unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser und gibt mit Ammoniak und mit Alkalien blaue Lösungen. Im rohen Lakmus ist es an Kalium, Ammoniak und Kalk gebunden.

Das Erythrolein bildet eine halbfeste rote Masse, die in Alkohol, sowie in Äther löslich ist und mit Ammoniak eine purpurrote Lösung gibt. Es ist im Lakmus gleichfalls an Kalium, Ammoniak und Kalk gebunden.

Das Erythrolitmin stellt dunkelrote kristallinische Körner dar, die in Alkohol löslich, in Äther unlöslich sind und sich in Ammoniak mit blauer Farbe lösen, im Lakmus gleichfalls an die genannten Stoffe gebunden sind.

Auch Wartha I, 218 hat aus dem rohen Lakmus drei verschiedene Farbstoffe isoliert. Der eine läßt sich durch Ausziehen der Lakmuswürfel mit Alkohol gewinnen, er ist rot und gegen Säuren unempfindlich. Die anderen beiden erhält man, indem man die mit Alkohol behandelten Würfel 24 Stunden mit destilliertem Wasser auszieht und die Lösung auf dem Wasserbade eindampft. Dieser Rückstand wird einige Male mit absolutem, etwas Essigsäure enthaltenden Alkohol behandelt und weiter eingedampft, bis das Wasser entfernt ist und der Rückstand sich pulvern läßt. Das erhaltene braune Pulver wird nun mit essigsäurehaltigem absoluten Alkohol extrahiert, wobei reichlich ein scharlachroter, mit Ammoniak nicht blau werdender zweiter Farbstoff in Lösung geht, während ein in absolutem essigsauren Alkohol unlöslicher dritter Farbstoff zurückbleibt. Zur Reinigung wird er in Wasser gelöst, filtriert, im Wasserbad zur Trockne verdampft und schließlich durch mehrmaliges Befeuchten mit absolutem Alkohol und abermaligem Verdampfen jede Spur von Essigsäure entfernt. Der nun zurückbleibende spröde, zu einem braunen Pulver leicht zerreibbare Körper ist der in Wasser mit rötlich-brauner Farbe lösliche, gegen Säuren und Alkalien höchst empfindliche Lakmusfarbstoff.

Nach de Luynes II läßt sich ein Lakmusfarbstoff, in ähnlicher Weise wie das Orcein, aus dem Orcin darstellen, indem man letzteres mit 1 T. wässrigem Ammoniak, 25 T. kristallisiertem kohlensauren Natron und 5 T. Wasser 4—5 Tage im unverschlossenen Kolben und unter öfterem Umschütteln auf 60—80° erwärmt und die dunkel blauviolette Flüssigkeit schwach mit Salzsäure übersättigt. Im trocknen Zustande zeigt der Körper metallischen Reflex. In kaltem Wasser ist er nur wenig löslich mit weinroter, durch Säuren zwiebelrot, durch Alkalien blauviolett werdender Farbe. In Alkohol löst er sich sehr leicht mit roter, in Äther mit gelber Farbe, in Benzol, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tief blauvioletter, beim Verdünnen mit viel Wasser hellrot werdender

Farbe. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung ist ein äußerst empfindliches Reagens auf Alkalien, die damit entstehende blaue Flüssigkeit verhält sich gegen Säuren wie die gewöhnliche Lakmustinktur. In trocknem Zustande erhitzt verkohlt der Farbstoff unter Entwickelung von Ammoniak.

Im 18. Jahrhundert bis in das 19. Jahrhundert hinein wurden noch eine ganze Reihe von anderen Flechten resp. deren Flechtensäuren zu Färbereizwecken verwendet, wie uns die sehr interessanten Aufzählungen und Mitteilungen von Dillenius S. 128ff., W. Lindsay und insbesondere von Westring (I) lehren. Von der bereits erwähnten *Umbilicaria pustulata* abgesehen, führt er 25 Färberflechten auf, die der bekannte Lichenologe Acharius bestimmt hatte:

Lepraria chlorina Ach.
Variolaria lactea Ach.
Pertusaria Westringii (Ach.)
Lecanora atra (Ach.)
Isidium corallinum (L.)
Haematomma ventosum (L.)
„ *leiphaemum* (Ach.)
Xanthoria Candelaria (Ach.)
Diplochistes scruposus (L.)
Hypogymnia encausta (Sm.)
Solorina crocea (L.)
Sticta pulmonaria (L.)
Gyrophora deusta (L.)
Parmelia saxatilis (L.)
„ *omphalodes* (L.)
„ *conspersa* (Ehrh.)
Ramalina fraxinea (L.)
„ *scopulorum* (Retz.)
Evernia prunastri (L.)
Bryopogon jubatum var. *prolixum* (Ach.)
„ *canum* Ach.
Usnea plicata (L.)
Cetraria islandica (L.).
Cladonia pyxidata (L.)

Westring stellte mit den Auszügen, die er mit Wasser, Alkohol usw. gewonnen hatte, eigene Färbungsversuche auf Wolle, Seide usw. an. Er wußte auch die Farbstoffe durch Versetzen mit Alkalien oder Lösungen von Metallsalzen in mehr oder minder zahlreiche anders gefärbte Verbindungen überzuführen und färbte damit die genannten Materialien ebenfalls echt. So erhielt er aus *Parmelia saxatilis* einen ockerbis rostgelben Farbstoff, den er in rote, grüne, blaue, braune Verbindungen überzuführen wußte.

Thomson I, 258 führt an, daß der eben genannte Farbstoff aus *Parmelia saxatilis* (wie es scheint in England) dazu benutzt wurde, um wollenen Stoffen mittelst einer Alaunbeize eine schöne Purpurfarbe zu erteilen.

Bei meinem letztjährigen Aufenthalt in Paneveggio (Südtirol) erfuhr ich aus sicherer Quelle, daß die Frauen im Fleims-

tal zum Rostbraunfärben von Wolle und Seide häufig eine Steinflechte benutzen. Ich ließ mir die Flechte bringen und fand, daß es gewöhnliche *Parmelia saxatilis* (L.) war. Die Tirolerinnen nehmen das Färben der Wolle in der Weise vor, daß sie in ein weites Kochgefäß eine Schicht Flechte bringen, auf diese eine Schicht Wolle, dann wieder eine Schicht Flechte usw. Sodann wird soviel Wasser zugefügt, daß das Ganze bedeckt erscheint und nun 3—4 Stunden lang gekocht. Die Wolle färbt sich hierbei schön rostbraun, und diese Farbe, die also ohne Anwendung irgend eines besonderen Beizmittels auftritt, ist nach jeder Richtung hin äußerst beständig. Ich habe so gefärbte Strickwolle einem erfahrenen Färbetechniker vorgelegt und ebenso karierte Wollzeugproben, die aus ungefärbter und rostbraun gefärbter Wolle gewebt waren; er bezeichnete die Färbung als eine sehr angenehme und meinte, daß, wenn man das färbende Mittel im Großen billig herstellen könnte, es eine große Zukunft haben würde.

Nach meinen Untersuchungen stellt das in *P. saxatilis* enthaltene färbende Prinzip Saxatilsäure dar. An sich farblos, gibt diese Säure, mit Wasser gekocht, eine hell rostgelbe bis rostbraune Lösung, welche Wolle und Seide, nicht aber Baumwolle echt färbt.

Als färbendes Prinzip in *Parmelia conspersa* (Ehrh.) ist nach meinen Prüfungen anzusprechen die farblose Salazinsäure. Bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser liefert sie ein lösliches rostgelbes bis braunes Produkt, das Seide und Wolle ebenfalls direkt und echt färbt.

Das färbende Prinzip in *Alectoria cana* Ach. stellt nach meinen Untersuchungen Bryopogonsäure dar. Sie gibt beim Kochen mit Wasser ebenfalls ein rostrotes wasserlösliches Zersetzungsprodukt, das Wolle und Seide gleichfalls direkt und echt färbt. Es dürften noch manche andere Flechtensäuren, namentlich solche, die in die Verwandtschaft von Saxatilsäure, Salazinsäure und Byropogonsäure gehören, die gleichen färbetechnischen Eigenschaften besitzen.

Auch von intensiv gelb gefärbten Flechten sind mehrere als Färbemittel in Anwendung gekommen. So die schön zitronengelb gefärbte *Evernia (Letharia) vulpina* (L.) Th. Fries (= *Chlorea vulpina* Nyl.), die bekanntlich relativ reichlich

Vulpinsäure enthält. In Tirol hat man sie nach Koberts Angabe vielfach zum Färben von Wolle benutzt. Auch in der Kirgisensteppe wird die Flechte als Färbemitttel für Wolle verwendet. Es geht dies daraus hervor, daß laut brieflicher Mitteilung des verstorbenen Lichenologen Dr. F. Arnold sich in der naturhistorischen Sammlung des Herzogs von Leuchtenberg zu Eichstätt in Baiern ein Etikett zu der Flechte befindet, auf welchem ein diesbezüglicher Vermerk steht. Als Färbemittel für Wolle wurde rein dargestellte Vulpinsäure von Bebert I empfohlen.

Dagegen sind die nicht näher bezeichneten Färbeversuche, welche J. Volhard II durch einen wissenschaftlichen Färbetechniker mit reiner Vulpinsäure anstellen ließ, vollkommen negativ ausgefallen.

Nach Linné I, 1141 und II, 408 sowie nach Th. Fries verwendeten die skandinavischen Landleute die zitronengelbe *Candelaria vitellina* (sie enthält Stictaurin) und die orangerote *Xanthoria lychnea* (*X. Candelaria*) (sie enthält Parietin) zum Gelbfärben von Talgkerzen für kirchliche Zwecke. Wahrscheinlich wurde auch *Candelaria vulgaris* (sie enthält gleichfalls Stictaurin) in diesem Sinne angewandt.

Sechster Abschnitt.

Übersicht der bisher untersuchten Schlauchflechten (Ascolichenen) nebst Angabe der in ihnen gefundenen Flechtensäuren.

Die nachstehende, dem natürlichen Systeme folgende Übersicht, welche eine Fülle von Einzelbeobachtungen der verschiedensten Forscher umfaßt, ist, wie ich am Schlusse noch näher begründen werde, sowohl vom biologischen wie vom systematischen Standpunkte aus lehrreich; sie dürfte ferner denjenigen, die auf diesem Gebiete weiter arbeiten wollen, als willkommenes Orientierungs- und Anregungsmittel dienen, auch in dem Sinne, daß sie die noch bestehenden Lücken aufweist. Man möge dabei beachten, daß die Zahl der bei den einzelnen Flechtenarten aufgeführten Flechtensäuren sich wahrscheinlich bei weiteren Untersuchungen hier und da vergrößern wird.

Erste Unterklasse: **Coniocarpi.**

1. Calyciaceen.

Calycium trichiale (Schaer.) Lepraform = *Lepraria candelaris* Schaer.
Calycin Zopf I, 125. 128; XXII, 126, keine Pinastrinsäure Zopf XXII, 127.

C. chrysocephalum (Turn.) = Vulpinsäure Zopf I, 121, Hesse XI, 533.

C. hyperellum Ach. Rhizocarpsäure Zopf XX, 69.

C. chlorinum Körber? Lepraform = *Lepraria chlorina* Ach.
Vulpinsäure Zopf I, 120. 122.
Calycin „ I, 125.
Stereocaulsäure „ I, 58. Vgl. Hesse XVI, 65.

C. chlorinum Stenh.? Lepraform = *Lepraria chlorina* Stenham.
Vulpinsäure Zopf I, 120; XX, 41,
Calycin „ I, 125; XX, 41.

Lepraria flava (Schreber) Ach. f. *quercina* Zopf von Eichenrinde.
Pinastrinsäure, Calycin, Calyciarin } Zopf XX, 46.

Lepraria flava (Schreb.) von Kiefernrinde.
Pinastrinsäure Zopf I, 111.

Lepraria flava (Schreb.) von Bretterplanken.
Pinastrinsäure, Calycin } Hesse XII, 343.

Coniocybe furfuracea (L.) Coniocybsäure Zopf IV, 52.

Es ist höchst interessant zu sehen, daß alle vorstehenden Vertreter der Calyciaceen sowie auch das folgende *Acolium tigillare* Pulvinsäure-Derivate (Vulpinsäure, Rhizocarpsäure, Pinastrinsäure, Calycin, Coniocybsäure) zu erzeugen vermögen.

2. Acoliaceen.

Acolium tigillare (Ach.)
Rhizocarpsäure Zopf VII, 274.
Acolsäure Hesse XII, 343.

3. Sphaerophoraceen.

Sphaerophorus fragilis (L.)
Sphaerophorin, Sphaerophorsäure, Fragilin } Zopf IX, 340—344; XXI, 276—282.

Sphaerophorus coralloides (Pers.)
Sphaerophorin, Sphaerophorsäure, Fragilin } Zopf IX, 345.

Zweite Unterklasse: **Lirellocarpi.**

1. Graphidaceen.

Graphis scripta (L.)
Salazinsäure Hesse XIII, 474.

Stigmatidium venosum (Sm.) Stigmatidin Zopf, eine andere farblose Flechtensäure.

Lepraria latebrarum (Ach.)[1])

Roccellsäure, Leprarin } Zopf VII, 290 u. XIII, 318, XXI, 289.

Atranorsäure Zopf XIII, 318.

Chiodecton sanguineum (Sw.) Wainio.

Chiodectonsäure, Chiodectin } Hesse XVII, 497.

2. Arthoniaceen.

Pachnolepia decussata (Flotow).

Lecanorsäure, Atranorsäure, ein in Alkalien unlöslicher Körper } Zopf XIV, 120.

Leprantha impolita (Ehrh.)

Lecanorsäure, Lepranthin, Lepranthasäure } Zopf XIX, 47.

3. Roccelleen.

Gattung Roccella.

R. Montagnei Bél.

Erythrin, Oxyroccellsäure } Hesse IX, 256.

R. peruensis Krempelh.

Erythrin, Oxyroccellsäure, Roccellsäure } Hesse IX, 261.

R. intricata (Mtg.) Darbish.

Roccellarsäure, ? Zeorin } Hesse IX, 271.

R. canariensis Darbishire.

Lecanorsäure Hesse IX, 270.

R. fuciformis (L.) DC.

Erythrin, Oryroccellsäure } Hesse IX, 261.

?Betaerythrin Menschutkin I und Lamparter I.

[1]) Ob die Flechte wirklich zu den Graphideen gehört, ist noch unsicher.

R. tinctoria (L.) Ach.
Lecanorsäure
Oxyroccellsäure } Hesse IX, 264.
Roccellsäure
Psoromsäure

R. portentosa Mtg.
Lecanorsäure Hesse IX, 270.

R. sinensis Nyl.
?Lecanorsäure Hesse IX, 270.

R. phycopsis (Ach.)
Erythrin
Oxyroccellsäure } Hesse XVIII, 134.
Erythrit

Gattung Reinkella.

R. lirellina Darbish.
Roccellsäure oder Oxyroccellsäure
Roccellinin } Hesse IX, 271.

Gattung Darbishirella.

D. gracillima (Krmph.) Zahlbr.
Psoromsäure Hesse IX, 272.

Gattung Dendrographa.

D. leucophaea (Tuck.) Darbish.
Protocetrarsäure Hesse IX, 272 (ist sehr fraglich).

Dritte Unterklasse: **Discocarpi.**

I. Reihe. Lecideales.

1. Lecideaceen.

Gattung Biatora.

B. lucida (Ach.)
Rhizocarpsäure Zopf I, 118; VII, 238; XXI, 285.[1])

B. mollis (Wahlbg.)
Diffusinsäure Zopf XXI, 283.

B. Lightfootii (Sm.) *f. commutata* (Ach.)
Usninsäure Zopf XXII, 87.

B. granulosa (Ehrh.)
Gyrophorsäure Zopf XXII, 89.

[1]) Knops Angabe vom Usninsäure-Gehalt ist unrichtig nach Zopf VIII, 239.

Gattung Raphiospora.

Rh. flavovirescens (Borr.)
Rhizocarpsäure Zopf I, 117.

Gattung Mycoblastus.

M. sanguinarius (L.).
Atranorsäure
Caperatsäure } Zopf X, 305.

Gattung Rhizocarpon.

Rh. oreites Wainio.
Rhizocarpsäure
Psoromsäure } Zopf XX, 53.

Rh. geographicum (L.) f. *contiguum* Fr.
Rhizocarpsäure
Psoromsäure
Rhizonsäure } Hesse XI, 526.[1])

Rh. viridiatrum Flörke.
Rhizocarpsäure Zopf XIII, 334.

Rh. geographicum (L.) var. *lecanorinum* Flke.
Rhizocarpsäure
Psoromsäure } Zopf I, 114.

Gattung Lecidea.

L. confluens Fr.
Confluentin Zopf X, 307.

L. aglaeotera Nyl.
Roccellsäure
Cetrarsäure } Zopf XIX, 72.

L. cinereo-atra Ach.
Lecidsäure
Lecideol } Hesse IX, 508.

L. sudetica Körber.
Salazinsäure Zopf X, 308.

L. grisella Flörke.
Gyrophorsäure Hesse XIII, 473.

Gattung Diploicea.

D. canescens Dicks.
Atranorsäure
Diploicin
Catolechin } Zopf XIX, 58.

[1]) Nach Hesse ist Rhizonsäure identisch mit Barbatinsäure.

2. Umbilicariaceen.

Gattung Umbilicaria.

U. pustulata (L.)

Gyrophorsäure Stenhouse II, 218: Zopf IX, 332; Hesse XIII, 462.

G. deusta (L.)

Gyrophorsäure
Umbilicarsäure } Zopf IX, 338.

G. polyrrhiza (L.)

?Gyrophorsäure
Umbilicarsäure
Lecanorsäure } Zopf XXI, 286.

G. hirsuta (Ach.)

Gyrophorsäure Zopf IX, 337.

G. spodochroa var. *depressa* (Ach.)

Gyrophorsäure Zopf XIII, 326.

Gattung Gyrophora.

G. polyphylla (L.).

Umbilicarsäure Zopf IX, 338; XIV, 140.
Gyrophorsäure Zopf XIV, 141.

G. vellea (L.)

Gyrophorsäure
Umbilicarsäure } Zopf XIII, 324.

G. proboscidea (L.).

Gyrophorsäure Zopf IX, 336.

G. hyperborea (Hoffm.).

Umbilicarsäure Zopf IX, 339.

Man sieht hieraus, daß die Gyrophorsäure in der Familie sehr verbreitet ist. Auch die Umbilicarsäure ist mehrfach vertreten.

3. Stereocaulaceen.

Gattung Stereocaulon.

St. denudatum Flörke var. *genuinum* Th. Fries.

Atranorsäure
Pseudopsoromsäure } Zopf II, 61.

St. denudatum Flörke var. *pulvinatum* Schaer.

Stereocaulsäure (nach meinen neueren Beobachtungen)
Atranorsäure
Pseudopsoromsäure } Zopf VII, 233.

St. coralloides Fr.
Atranorsäure Zopf II, 59.
Pseudopsoromsäure Zopf siehe S. 222; Hesse XIII, 445.
St. vesuvianum Pers.
Atranorsäure
Pseudopsoromsäure } Zopf II, 60.
St. salazinum Bory.
Atranorsäure Hesse XIII, 445.
Salazinsäure Zopf VII, 231.
St. virgatum Ach. f. *primaria* Wainio.
Atranorsäure Zopf II, 63.
?Salazinsäure.
St. incrustatum Flörke.
Atranorsäure Zopf II, 60.
Pseudopsoromsäure.
St. alpinum Laurer.
Atranorsäure Zopf II, 57; VII, 228; XIX, 75.
Stereocaulsäure daselbst; vgl. Hesse XIII, 445.
St. pileatum Ach.
Atranorsäure Zopf II, 62.
Stereocaulsäure X, 301.
St. paschale (L.)
Atranorsäure Zopf II, 62.
St. condensatum Hoffm.
Atranorsäure Zopf II, 62.
St. ramulosum Ach.
Atranorsäure Zopf II, 63.
St. tomentosum Fr.
Atranorsäure Zopf II, 62.

Vorstehende Übersicht zeigt also, daß alle Vertreter der Gattung im Atranorsäure-Gehalt übereinstimmen.

Gattung Sphyridium.

Sph. placophyllum (Wahlbg.)
Atranorsäure Zopf IX, 345.

4. Fam. Psorineen.

Psora ostreata Hoffm.
Lecanorsäure Zopf X, 304.
Psora lurida (Ach.)
Eine grünliche amorphe Säure Hesse XV, 563.

Psora testacea Hoffm.
Nichts im Ätherextrakt Hesse XV, 562.
Psora Limprichtii Stein.
Kein Interesse in chem. Beziehung bietend, Hesse XV, 563.
Thalloedema coeruleo-nigricans Lightf.
Nichts bemerkenswertes Hesse XV, 563.

5. Cladoniaceen.

Gattung 1. Cladina Nyl.

Cl. rangiferina (L.) Wainio.[1])
Atranorsäure Zopf IX, 323.
Fumar-Protocetrarsäure (Bitterstoff) Zopf XXII, 101.
Cl. silvatica (L.) Hoffm.
+ Usninsäure[2]) Zopf IX, 327; XXII, 106; Widman I, 243.
Fumar-Protocetrarsäure (Bitterstoff) Zopf XXII, 107; IX, 327 (sub Cetrarin), Hesse XI, 470 (sub Protocetrarsäure).
ein anderer farbloser Körper Zopf IX, 328.
Cl. alpestris (L.) Rabenh.
— Usninsäure Zopf IX, 328; Widman I, 243; Salkowski II, 103.
ein farbloser Körper Zopf IX, 329; kein Bitterstoff.
Cl. alpestris (L.) var. *spumosa* (Flke.).
— Usninsäure Zopf XXII, 108.
zwei farblose, nicht bittere Körper Zopf XXII, 108.
Cl. laxiuscula (Del.) Sandstede.
— Usninsäure } nach Zopf;
kein Bitterstoff } unveröffentlicht.
Cl. condensata (Flörke).
— Usninsäure
kein Bitterstoff } Zopf XXV, 35.
eine farblose Säure

Gattung 2. Cenomyce Ach.

Serie A. Cocciferae Del.

a) *Stramineo-flavidae* Wainio.

C. coccifera (L.) f. *stemmatina* Ach.
Rhodocladonsäure
— Usninsäure } Zopf.
Coccellsäure

[1]) Die Angabe von Frank Schwarz I, 259, daß die Flechte Evernsäure enthalte, ist nach Zopf IX, 327 unrichtig.

[2]) Die Zeichen + und — bedeuten rechtsdrehend und linksdrehend.

C. pleurota (Flörke).
Rhodocladonsäure
— Usninsäure } Zopf.
Zeorin

C. bellidiflora (Ach.) var. *coccocephala* (Ach.).
Rhodocladonsäure
Squamatsäure
Usninsäure } Zopf.
Bellidiflorin
Zeorin

C. deformis Hoffm.
Rhodocladonsäure
— Usninsäure } Zopf XIII, 329.
Zeorin
zwei in Sodalösung lösliche farblose Flechtensäuren.

C. incrassata Flörke.
Rhodocladonsäure
— Usninsäure } Zopf XXI, 304.
eine farblose Säure

b) *Subglaucescentes* Wainio.

C. Floerkeana (Fr.) *f. intermedia* Hepp.
Rhodocladonsäure
Coccellsäure } Zopf.
keine Thamnolsäure[1])

C. macilenta Hoffm. var. *styracella* (Ach.)
Rhodocladonsäure
Coccellsäure } Zopf.
Thamnolsäure

C. digitata Schaer.[2])
Rhodocladonsäure
Thamnolsäure } Zopf über 2%.

C. bacillaris Nyl.
Rhodocladonsäure
— Usninsäure
Coccellsäure } Zopf.
Cenomycin

[1]) Die Angabe von Hesse XIII, 447, daß die Flechte Thamnolsäure enthalte, ist durchaus unzutreffend.

[2]) Entgegen Knop I, 119, enthält die Flechte nach Zopf XVIII, 340 keine Usninsäure.

Ser. B. Ochrophaeae Wainio.

a) *Clausae* Wainio.

1. Thallostelides Wainio.

C. chlorophaea (Flörke).

Fumar-Protocetrarsäure
Chlorophaeasäure } Zopf

C. cornuto-radiata (Coem.)

Fumar-Protocetrarsäure Zopf XXV, 30.
keine Atranorsäure.
keine Fimbriatsäure.

C. pyxidata (L.)

Die Psoromsäure, von Hesse IX, 274 gefunden, ist nach meinen Untersuchungen Fumar-Protocetrarsäure.

C. fimbriata (L.) var. *simplex* (Weis) *f. minor* (Hag.).

Fumar-Protocetrarsäure
Fimbriatsäure
keine Atranorsäure } Zopf XXV, 27.

C. fimbriata (L.) var. *simplex* (Weis) *f. major* Zopf vom Dortmund-Emskanal.

Fumar-Protocetrarsäure
Fimbriatsäure
Atranorsäure } Zopf XXV, 29.

C. gracilis (L.) var. *chordalis* (Flörke).

Fumar-Protocetrarsäure Zopf XXV, 39.

C. subcervicornis Wainio.

Fumar-Protocetrarsäure
Atranorsäure
Cervicornin } Zopf XXV, 36.

C. gracilis (L.) var. *elongata* (Jacq.)

Fumar-Protocetrarsäure
Atranorsäure } nach Zopf.

C. pityrea (Flörke) var. *cladomorpha* Flörke.

Fumar-Protocetrarsäure Zopf XXV, 31.

C. pityrea (Flörke) var. Zwackhii Wainio.

Fumar-Protocetrarsäure nach Zopf.

Es führen mithin alle untersuchten Vertreter der *Thallostelides*-Gruppe Fumar-Protocetrarsäure.

2. Foliosae Wainio.

C. strepsilis (Ach.)

Thamnolsäure
Strepsilin } Zopf XVIII, 335.

C. alcicornis (Lightf.) Schaer.
Dextro-Usninsäure Hesse XV, 551.

3. Ochroleucae Fr.

C. cyanipes (Sommf.)
Usninsäure Zopf XIII, 330.

b) Chasmariae.

C. rangiformis (Hoffm.)
Atranorsäure Zopf II, 63. Paternò II; Hesse IX, 274.
Rangiformsäure Paternò II; Hesse IX, 275.
C. glauca Flörke.
Squamatsäure Zopf XVI, 72.
C. cenotea (Ach.) (uncinata Hoffm.)
Uncinatsäure Hesse XIII, 449.
C. crispata (Ach.) var. *gracilescens* (Rabenh.)
Squamatsäure.
C. furcata (Huds.) var. *racemosa f. recurva* (Hoffm.)
eine farblose Säure Hesse XVII, 454.
C. squamosa (Scop. *f. ventricosa* (Schaer.).
? Usninsäure Zopf XIX, 67.
Squamatsäure Hesse XIII, 450; Zopf XIX, 67.
C. squamosa (Scop.) *f. frondosa* Nyl.
Squamatsäure Hesse XVII, 449.
C. squamosa (Scop.) *f. denticollis* (Flörke).
keine Usninsäure
Squamatsäure Zopf XXV, 33.
C. squamosa (Scop.) var. *multibrachiata* Flörke *f. pseudocrispata* Sandst.
Squamatsäure Zopf XXV, 41.
C. squamosa (Scop.) var. *multibrachiata* Flörke *f. turfacea* (Rehm).
Squamatsäure Zopf XXV, 41.

c) Unciales (Del.) Wainio.

C. amaurocraea (Flörke).
— Usninsäure Zopf IX, 329; Salkowski II, 103.
Coccellsäure „ IX, 329.
C. uncialis (L.)
— Usninsäure „ XVI, 71; Salkowski II, 103.
Thamnolsäure „ XVI, 71.
C. destricta Nyl.
— Usninsäure „ XVIII, 337.

Squamatsäure Hesse XVII, 451.
Destrictinsäure Zopf XVIII, 337.
Cladestin Hesse XVII, 453.

Gattung 3. Thamnolia Ach.

Th. vermicularis (Sw.)
Thamnolsäure Zopf III.

II. Reihe. Lecanorales.

Fam. Diploschistaceen.

Diploschistes scruposus (L.) Norm.[1])
Diploschistessäure Zopf XXII, 91.
Atranorsäure Hesse XI, 498; Zopf.

D. albissimus (Ach.) Zahlbr.
Lecanorsäure Zopf VII, 281; X, 319.
Zeorin „ VII, 281.
Atranorsäure „ VII, 282.

D. bryophilus (Ehrh.) Zahlbr.
Diploschistessäure Zopf XXII, 101.
Von Hesse XIV, 550 fälschlich für Lecanorsäure gehalten.

Fam. Pertusariaceen.

Pertusaria lactea Nyl.
Lecanorsäure Zopf XV, 40.
Variolarsäure „ XV, 40.

P. glomerata (Ach.)
Porin Hesse XVI, 62.
Porinsäure „ XVI, 64.

P. globulifera (Turn.)
Orbiculatsäure Hesse XIV, 552.

P. amara (Ach.)
Picrolicheninsäure Zopf XV, 39; XIII, 335.
Die angebliche Salazinsäure ist nach Zopf etwas anderes.

P. rupestris (DC.)
Areolatin, Areolin, Gyrophorsäure } Hesse XVI, 59—63.

[1]) Weigelt I gibt an, in dieser Flechte komme Patellarsäure vor.

P. corallina (Ach.)
Ocellatsäure Hesse XIV, 551.
P. lutescens (Hoffm.)
Thiophaninsäure Zopf XIV, 143.
P. Wulfenii (DC.)
Thiophaninsäure Zopf XIX, 57.
P. dealbata Nyl.
Nichts Kristallisierendes im Ätherextrakt Hesse XVII, 499.
Phlyctis argena (Ach.)
Salazinsäure Zopf XIX, 61.
Ochrolechia parella (L.)
Variolarsäure Zopf XX, 59.
O. androgyna (Hoffm.)
Gyrophorsäure, Calyciarin } Zopf XXI, 302.
O. tartarea (L.)
Gyrophorsäure Stenhouse II.
Roccellsäure Heeren I.

Fam. Lecanoraceen.

Gattung Aspicilia.

A. calcarea (L.)
Aspiciliin, Erythrinsäure } Hesse XIII, 469.

Gattung Acarospora.

Acarospora chlorophana (Wahlbg.) *(Pleopsidium chl.)*
Rhizocarpsäure, Pleopsidsäure } Zopf I, 115, 119; Beitr. IV, 52.

Gattung Haematomma.

Haematomma ventosum (L.) Mass.
Usninsäure Zopf VII, 253; Hesse XIII, 467.
Divaricatsäure Zopf IX, 354; Hesse XIII, 468.
Ventosarsäure „ VII, 254 ist nicht vorhanden.
H. coccineum (Dicks.)[1])
Usninsäure Zopf II, 51; XXII, 120.
Atranorsäure Zopf II, 41; XXII, 122.
Zeorin „ II, 49; XXII, 122.
Porphyrilsäure „ XXII, 121.

[1]) Die frühere Annahme, daß die Flechte Haematommsäure enthalte, ist von Zopf XXII, 123 fallen gelassen.

Leiphaemin Zopf XXII, 122.
Hymenorhodin Zopf XXII, 123.

H. porphyrium (Pers.)
Atranorsäure, Zeorin, Porphyrilsäure, Leiphaemin, Hymenorhodin } Zopf XXII, 111.

H. leiphaemum (Ach.)
Atranorsäure Zopf XV, 46; XVIII, 350.
Zeorin „ XV, 47; XVIII, 349.
Leiphaemin „ XV, 48; XVIII, 347.
Leiphaemsäure „ XVIII, 349; XXII, 111.

H. abortivum (Hepp).
Atranorsäure, Haematommin, Haematommidin[1], Coccinsäure } Hesse XV, 558—560.

H. coccineum (Dicks.) var.?
Atranorsäure, Hydrohaematommin, Haematommin, Zeorin-Atranorin } Hesse XVIII, 164.

Gattung Lecanora.

L. varia (Ehrh.)
+ Usninsäure, Psoromsäure } Zopf VII, 273; XX, 49.

L. effusa (Pers.)
Atranorsäure Zopf VII, 284.

L. badia (Pers.)
Stereocaulsäure Zopf VII, 272.

L. campestris (Schaer.)
Atranorsäure Zopf VII, 271.

L. atra (Huds.)
Lecanorolsäure, Atranorsäure } Zopf VII, 260.

L. grumosa (Pers.)
Atranorsäure, Lecanorolsäure } Zopf VII, 261.

[1]) Wahrscheinlich nichts anderes als Leiphaemin.

L. cenisea (Ach.)
Atranorsäure
Roccellsäure } Zopf VII, 263.

L. subfusca (L.)
Atranorsäure Zopf VII, 285.

L. glaucoma (Hoffm.) Ach. von einem Granitblocke der norddeutschen Tiefebene.
Atranorsäure
Roccellsäure
ein anderer farbloser Körper } Zopf XVIII, 344.

L. sulphurea (Hoffm.)[1])
+ Usninsäure
Zeorin
Sordidin } Zopf XVIII, 323.

L. Swartzii (Ach.)
Atranorsäure
Thiophansäure
Lecasterid
Lecasterinsäure
Roccellsäure } Hesse IX, 489. Bestätigung bleibt abzuwarten.

L. sordida (Pers.)
Atranorsäure
Zeorsäure
ein anderer farbloser Körper } Zopf VII, 266.

L. glaucoma (Hoffm.) Ach. vom Arlberg.
Atranorsäure
Thiophansäure
Roccellsäure } Zopf XVIII, 342.

L. glaucoma (Hoffm.)
Atranorsäure
Psoromsäure } Hesse IX, 488 ist noch nachzuprüfen.

Gattung Squamaria.

Sp. saxicola (Poll.)
Atranorsäure
Zeorin } Zopf II, 52.
Usninsäure Hesse XI, 481.

[1]) Die Flechte, die Paternò I untersuchte, ist *Lecanora* (Zeora) *sulphurea* gewesen und nicht, wie er angibt, *Zeora sordida*.

Sq. saxicola var. *compacta* Körber.[1])
Atranorsäure
eine in Kaliumbikarbonat lösliche Säure } Hesse XIII, 464.

Sq. melanaspis (Ach.)
Atranorsäure
Placodin } Zopf II, 53.

Sq. alphoplaca (Wahlbg.)
Salazinsäure Zopf XIV, 110; VII, 251.
Zwei andere farblose Körper Zopf XIV, 114.

Sq circinata (Pers.)
Psoromsäure Hesse XIII, 465 (sub Parellsäure).

Sq. radiosa (Hoffm.)
Salazinsäure Hesse XV, 556.

Sq. Lamarckii (DC.)
Usninsäure
Psoromsäure } Zopf VII, 247—249; XIV, 118.

Sq. crassa (Huds.)
— Usninsäure Spica I; Zopf VII, 246; XIV, 115.
Psoromsäure Spica I; Zopf XIV, 115.

Sq. gypsacea (Sm.)
— Usninsäure Zopf XIV, 118.
Psoromsäure „ XIV, 118.

Gattung Rhizoplaca Zopf.

Rh. chrysoleuca (Sm.)
— Usninsäure Zopf VIII, 285.
Placodiolsäure „ VIII, 285; XXII, 82.

Rh. opaca (Ach.)
— Usninsäure Zopf XXI, 291—295; XXII, 85.
Placodiolsäure „ XXI, 291—295.
Rhizoplacsäure „ XXI, 291—295.

Interessant ist die Tatsache, daß sämtliche untersuchten Usninsäure-Erzeuger unter den Squamariaceen Laevo-Usninsäure bilden.

[1]) Es ist mir zweifelhaft, ob die Flechte richtig bestimmt war.

III. Reihe. Blasteniales.

Theloschisteen.

Gattung Theloschistes Norm.

Theloschistes flavicans (Sw.)
Parietin Zopf XXI, 300.
Ein indifferenter kristallisierender Körper Zopf XXI, 300.

Gattung Xanthoria Th. Fries.

Xanthoria parietina (L.)
Parietin Rochleder und Heldt I, 12.
Mannit Lilienthal I.
Xanthoria polycarpa (Ehrh.)
Parietin Zopf.
X. lychnea (Ach.)
Parietin Hesse X, 439.

Gattung Fulgensia Mass.

Fulgensia fulgens (Sw.)
Parietin Zopf XIV, 119.

Gattung Placodium Hoffm. (Gasparrinia Tornab.)

Placodium murorum (Hoffm.)
Parietin Hesse X, 447.
Pl. elegans (Lk.)
Parietin Thomson I, 266; Hesse X, 446; Zopf XIX, 69.
Pl. cirrhochroum (Ach.)
Parietin Zopf VIII, 288.
Pl. sympageum (Ach.)
Parietin Zopf XXI, 299.
Pl. decipiens (Arnold)
Parietin Hesse X, 447.
Callopisma flavovirescens (Mass.)
Parietin Zopf VIII, 290.
C. arenarium (Mass.)
Blastenin Hesse XI, 485.
C. Jungermanniae (Vahl)
Parietin Zopf XXII, 90.
C. percrocatum (Arn.)
Blastenin (?) Hesse XI, 554.[1])

[1]) Bachmann I, 2 gab fälschlich Emodin an.

C. teicholytum (Ach.)
Gyrophorsäure Hesse XIII, 467.
Atranorin „ X, 487.
In den Apothecien ein Anthracen-Derivat. Zopf.

Es weisen mithin sämtliche untersuchten Theloschisteen ein Anthracenderivat auf (Parietin oder Blastenin).

Candelariaceen.

Candelaria vitellina (Ehrh.)
Stictaurin Zopf X, 289.
Mannit „ IX, 354.
C. laciniosa (Duf.)
Stictaurin Zopf X, 291.
C. medians (Nyl.)
Stictaurin Hesse XVI, 54.
Gyalolechia aurella (Hoffm.)
Stictaurin Zopf X, 292.
G. reflexa (Nyl.)
Stictaurin Zopf IV, 59.

Es zeichnen sich also sämtliche Vertreter der Familie der Candelariaceen durch Stictaurin-Gehalt aus.

Physciaceen.

Gattung Anaptychia.

A. ciliaris (L.)
Atranorsäure Zopf II, 68.
A. speciosa (Wulf.)
Atranorsäure, Zeorin } Zopf II, 68; VIII, 274.

Gattung Physcia.

Ph. caesia (Hoffm.)
Atranorsäure, Zeorin } Zopf I, 130; II, 64—65; VII, 243.
Ph. endococcina (Körb.)
Atranorsäure, Zeorin } Zopf II, 66.
Rhodophyscin, Endococcin } Zopf XXI, 307.
Ph. tenella (Ach.)
Atranorsäure Zopf II, 67.

Ph. pityrea (Ach.)
Atranorsäure Zopf II, 66.
Ph. aipolia (Ach.)
Atranorsäure Zopf II, 68.

Gattung Dimelaena.

D. oreina (Ach.)
Usninsäure, Zeorin } Zopf VII, 289.

IV. Reihe. Parmeliales.

1. Fam. Parmeliaceen.

Gattung Parmelia.

Gelbgrüne Arten.

P. conspersa (Ehrh.)
Dextrousninsäure Zopf VIII, 282; Salkowski II, 102.
Salazinsäure Zopf VIII, 282; XXI, 298.
P. sinuosa (Sm.)
d-Usninsäure, Usnarsäure } Zopf XVI, 69.
P. incurva (Pers.)
d-Usninsäure Zopf XIII, 334; Salkowski II, 102.
ein farbloser Bitterstoff.
P. Mougeotii (Schaerer)
d-Usninsäure Zopf XXII, 126.
P. caperata (L.)
Usninsäure Hesse X, 435.
Caprarsäure „ X, 423.
Caperin „ X, 431.
Caperidin „ X, 434.
Caperatsäure „ X, 427.

a) Graue oder grüngraue Arten.

P. aleurites (Ach.)
Atranorsäure, Lobarsäure (Stereocaulsäure) } Zopf VII, 283.
P. omphalodes (L.)
Atranorsäure Zopf X, 314.
Lobarsäure Knop II, 172; Zopf X, 314 (sub Stereocaulsäure) XIV, 133.

P. saxatilis (L.)
Atranorsäure Zopf VII, 276.
Lobarsäure (Stereocaulsäure) Zopf VII, 276.
Saxatilsäure (siehe S. 208).
Saxatsäure Hesse XVI, 41.

P. saxatilis var. *panniformis* Nyl.
Atranorsäure
Lobarsäure (Usnetinsäure) } Hesse XIII, 458.
Protocetrarsäure

P. sulcata (Tayl.)
Atranorsäure
Protocetrarsäure } Hesse XIII, 457.

P. cetrata (Ach.)
Cetratasäure Hesse XVI, 43.

P. hyperopta (Ach.)
Atranorsäure Zopf II, 71.

P. perlata (L.) Ach.
Atranorsäure
Imbricarsäure } Zopf VII, 280; VIII, 280.
Perlatsäure Hesse XVII, 484.

P. pilosella Hue (= *P. excrescens* Arn.)
Atranorsäure
Pilosellsäure (bitter)
ein anderer farbloser Stoff } Zopf XX, 65.

P. Kamtschadalis (Eschw.)
Atranorsäure
?Salazinsäure } Zopf VIII, 305 unter *Evernіopsis Trulla.*

P. perforata (Ach.) Nyl.
Atranorsäure
?Salazinsäure } Zopf VIII, 277.

P. Nilgherrensis (Nyl.)
Atranorsäure
?Salazinsäure } Zopf VIII, 281.

P. Acetabulum (Neck).
Atranorsäure } Zopf IX, 346.
Salazinsäure } Hesse XIV, 536.

P. revoluta (Floerke)
Atranorsäure
Gyrophorsäure } Zopf XX, 60.

P. scortea (Ach.)
Atranorsäure
Lecanorsäure } Zopf VII, 278; X, 319.

P. Borreri Turn.
Atranorsäure Hesse XVII, 482.
Lecanorsäure Zopf XIII, 332.

P. tiliacea (Hoffm.)
Atranorsäure
Lecanorsäure } Zopf.

P. olivetorum Nyl.
Atranorsäure
Olivetorsäure } Zopf VIII, 276; XIII, 342.
Olivetorin Hesse XVI, 47.

P. tinctorum (Despr.)
Atranorsäure Hesse XIII, 456.
Lecanorsäure „ XVII, 482.

Die vorstehenden grauen Parmelien, *P. cetrata* ausgenommen, enthalten also sämtlich Atranorsäure, die letzten sechs außerdem ein durch Chlorkalk sich rot färbendes Orsellinsäurederivat und dokumentieren dadurch ihre nahe Verwandtschaft.

b) Braune Arten.

P. fuliginosa (Fr.)
Lecanorsäure.

P. subaurifera Nyl.
Lecanorsäure.
Subauriferin.

P. locarnensis Zopf.
Gyrophorsäure
Imbricarsäure } Zopf XIV, 130.

P. glabra (Schaer.)
Glabratsäure (siehe diese).

P. olivacea (L.) Ach.[1])
Olivaceasäure
Olivacein } Hesse XVI, 50.

P. glomellifera (Nyl.)
Glomelliferin Zopf X, 315; XV, 50.

---

[1]) Nach Hesse sandsteinbewohnend. Er hat demnach die ausschließlich auf Rinden wachsende Flechte falsch bestimmt.

Sphaerophorin? } Zopf XV, 52.
Glomellsäure }

P. sorediata (Ach.)[1])

Diffusin Zopf XIII, 333; XIV, 132.

Gattung Hypogymnia.

H. physodes (L).

Atranorsäure }
Physodsäure } Zopf VII, 287; IX, 350.
Physodalsäure }

H. encausta (Sommf.)

Atranorsäure Zopf II, 69.

H. pertusa (Schrank)

Menegazziasäure (siehe diese).
Atranorsäure.

H. farinacea (Bitter)

Atranorsäure } Zopf XXV, 42.
Farinacinsäure }

Gattung Pseudevernia.

Ps. furfuracea (L.) Zopf

Atranorsäure }
Physodsäure } Zopf XVII, 99—105.
Furfuracinsäure }

Ps. isidiophora Zopf.

Atranorsäure }
Physodsäure } Zopf XVII, 105—107.
Isidsäure }

Ps. ceratea (Ach.) Zopf.

Atranorsäure }
Physodsäure } Zopf XVII, 108.
Furfuracinsäure }

Ps. soralifera (Bitter).

Atranorsäure } Zopf XVII, 109.
Physodalin }

Ps. ceratea? (*furfuracea* bei Hesse).

Atranorsäure }
Evernursäure } Hesse XVI, 19—23.
Furevernsäure }

[1]) Die Angabe von Hesse XIII, 453, daß die Flechte Lecanorsäure enthalte, ist nach Zopf XIV, 132 unrichtig.

Ps. olivetorina Zopf.

Atranorsäure
Olivetorsäure } Zopf XIII, 341—344; XVII, 110—115.

Ps. ericetorum (Fr.) Zopf.

Atranorsäure
Physodsäure
ein Bitterstoff } Zopf XX, 38—40.

2. Fam. Cetrariaceen.

Gattung Cetraria.

C. islandica (L.)[1])

Protolichesterinsäure Zopf XVI, 52.
Fumar-Protocetrarsäure, Hesse XVII, 458.
Paralichesterinsäure Hesse XIII, 357.

C. platyna Nyl.

Protolichesterinsäure
Fumar-Protocetrarsäure } nach eigner Untersuchung.

C. subtubulosa (Fr.)

Protolichesterinsäure
Fumar-Protocetrarsäure } Zopf.

C. aculeata (Schreb.)

Protolichesterinsäure Zopf XIX, 65.
keine Fumar-Protocetrarsäure.

C. stuppea (Fr.)

Protolichesterinsäure Zopf XIX, 64.
ein in Kalilauge unlöslicher Körper.

Gattung Platysma.

a) Gelbgrüne oder gelbe Arten.

P. pinastri (Scop.)

Usninsäure Zopf I, 107.
Pinastrinsäure Zopf I, 107.
Vulpinsäure Hesse IX, 316.

P. cucullatum (Bellard)

— Usninsäure Zopf XVI, 40; X, 293. Widman I, 243. Salkowski II, 103.
Protolichesterinsäure Zopf XVI, 40.

[1]) Lichesterinsäure und Cetrarin, welche nach Schnedermann und Knop II und Dilichesterinsäure, welche nach Hesse XIII, 359 in der Flechte vorhanden sein sollten, sind Kunstprodukte und kommen in der Flechte nicht vor (s. Zopf XVI, 55).

P. complicatum Laurer.
— Usninsäure
Protolichesterinsäure
Atranorsäure
Fumar-Protocetrarsäure
} Zopf XVI, 50.

P. tubulosa (Schaerer)
— Usninsäure
Pinastrinsäure
Vulpinsäure
Cetrarialsäure
} Zopf XVI, 56—59, I, 110; V, 41.

P. Oakesianum (Tuck.)
+ Usninsäure Zopf und Salkowski

P. nivale (L.)
— Usninsäure Widman I, 243; Zopf XIX, 63.

P. diffusum Web.
— Usninsäure Zopf IX, 313. Salkowski II, 103.
Diffusinsäure Zopf IX, 313.

Es führen also alle untersuchten gelben Arten Usninsäure, und zwar, mit Ausnahme von *Oakesianum*, das merkwürdigerweise Dextro-Usninsäure erzeugt, Laevo-Usninsäure.

b) Graue, graugrüne oder braune Arten.

P. chlorophyllum (Humb.)
Atranorsäure
Protolichesterinsäure
} Zopf XVI, 48.

P. glaucum (L.)
Atranorsäure
Caperatsäure
} Zopf X, 311.

P. fahlunense (Ach.)
Atranorsäure Zopf I, 351.
Fumarprotocetrarsäure Zopf XXI.

3. Fam. Ramalinaceen.

Gattung 1. Evernia.

E. prunastri (L.)
+ Usninsäure Stenhouse I, 98; Zopf VIII, 300.
Atranorsäure Zopf VIII, 300.
Evernsäure Stenhouse I, 84; II, 55; Zopf VIII, 301.

E. illyrica Zahlbr.
Atranorsäure
Divaricatsäure
} Zopf XIX, 53—56.

E. thamnodes Flotow.
+ Usninsäure Zopf VIII, 297; IX, 352; XVII, 119.
Divaricatsäure daselbst.

E. divaricata (L.)
+ Usninsäure
Divaricatsäure } Zopf VIII, 303.

Gattung 2. Ramalina.

R. pollinaria (Westr.)
+ Usninsäure
Evernsäure
Ramalsäure } Zopf VIII, 306.
? Atranorsäure Hesse IX, 248.

R. strepsilis Ach.
Usninsäure Zopf VIII, 309.

R. cuspidata Nyl.
Cuspidatsäure Hesse XIII, 400.

R. farinacea (L.)
+ Usninsäure Zopf VIII, 308.
Ramalinsäure Hesse XVI, 24.

R. populina (Hoffm.)
Usninsäure Rochleder u. Heldt I, 12; Stenhouse I, 98.

R. yemensis (Ach.)
+ Usninsäure
eine farblose Säure } Hesse XV, 551.

R. thrausta Ach.
+ Usninsäure Zopf XIII, 327.

R. subfarinacea Nyl.
+ Usninsäure
Salazinsäure (bitter) } Zopf XXV, 3.

R. Landroënsis Zopf.
+ Usninsäure Zopf XXV, 21.
ein farbloser, indifferenter kristallisierender Körper (Landroënsin)

R. obtusata (Arnold).
Usninsäure
Obtusatsäure
Ramalinellsäure } Zopf XXV, 23.

R. fraxinea (L.)
+ Usninsäure Rochleder und Heldt I, 12. Stenhouse I, 98.

R. scopulorum (Dicks.)
+ Usninsäure
Scopulorsäure (bitter) } Zopf XXV, 13.

R. minuscula Nyl.
+ Usninsäure Zopf XXV, 20.

R. Kullensis Zopf.
Kullensissäure (bitter)
+ Usninsäure } Zopf XXV, 17.

Es führen also sämtliche Ramalinaceen *(Evernia, Ramalina)* soweit sie grünlich erscheinen und bis jetzt untersucht sind, Dextro-Usninsäure in ihrem Thallus, und zwar in der Rinde.

4. Familie Usneaceen.

Gattung 1. Usnea.

U. longissima (Ach.)
Dextrousninsäure Zopf VIII, 293; Hesse IX, 235; XIV, 523.
Barbatinsäure Zopf VIII, 293; XVI, 60.

U. ceratina Ach.
Dextrousninsäure Zopf XVI, 65.
Barbatinsäure Zopf XVI, zu $4^1/_2$—$5^1/_2$ %.

U. cornuta Körber.
Dextrousninsäure
Usnarsäure } Zopf XVI, 61.

U. hirta (Hoffm.)
Dextrousninsäure
Usnarsäure
Hirtinsäure
Hirtellsäure
Pikrusnidsäure } Zopf XVIII, 327—331 und 352.

U. florida (Hoffm.)
Dextrousninsäure
Hirtellsäure
ein farbloser Körper } Zopf XIX, 77—85.

U. dasypoga Ach.
Dextrousninsäure
Hirtellsäure
Usnarsäure
Usnellin } nach eigener Untersuchung.

U. plicata (L.)
Dextrousninsäure Widman I, 243.
Usnarsäure, Plicatsäure } Hesse IX, 240.

U. Schraderi Dalla Torre et Sarnth.
Dextrousninsäure, Usnarsäure } Zopf XX, 55.

U. scabrata Nyl.
Dextrousninsäure, Usnarsäure } nach eigener Untersuchung.

U. microcarpa Arnold.
Dextrousninsäure, Usnarsäure } Zopf XXI, 295—297.

U. spec. (angeblich *hirta* von der afrikanischen Westküste).
Dextrousninsäure, Santhomsäure } Hesse XVIII, 125.

U. spec. (angeblich *hirta* von Madras).
Usnarinsäure, Barbatinsäure, Hirtasäure } Hesse XVIII, 127.

U. spec. (angeblich *florida* von Madras).
Dextrousninsäure, Barbatinsäure, Usnarsäure } Hesse XVIII, 131.

U. spec. (angeblich *longissima* aus Deutsch-Ostafrika).
Usninsäure, Ramalinsäure, Dirhizoninsäure } Hesse XVIII, 117.

Vorstehende Usnea-Arten sind also sämtlich Erzeuger von Dextro-Usninsäure. Sechs der Arten erzeugen Usnarsäure.

Gattung 2. Letharia.

L. vulpina (L.) Th. Fr.
Vulpinsäure Möller und Strecker I; Spiegel I.
Atranorsäure Hesse IX, 244.

Gattung 3. Alectoria.

A. rigida (Vill.) [*A. ochroleuca* (Ehrh.)]
Laevousninsäure, Barbatinsäure } Zopf X, 299.

A. sarmentosa (Ach.)
Laevousninsäure Zopf XIII, 328; Knop I, 122.
A. articulata (Link).
Dextrousninsäure
Usnarsäure } Hesse IV, 539.
A. crinalis Ach.
Laevousninsäure.
A. canariensis
Dextrousninsäure
Usnarsäure } Hesse XV, 540.

Gattung 4. Bryopogon.

Br. canum (Ach.)
Alectorsäure Hesse XIII, 437.
Bryopogonsäure Hesse XIV, 529; Zopf VIII, 295 sub Salazinsäure.
Br. spec. (angeblich *implexum* Hoffm.)
keine Alectorsäure
Atranorsäure } Hesse XVIII, 132.
Br. implexum (Hoffm.) Zopf.
Psoromsäure.

5. Fam. Stictaceen.

Gattung 1. Sticta Ach.

Sticta aurata (Ach.)
Stictaurin Zopf I, 46; X, 283; XIV, 123.
St. glauco-lurida Nyl.
Stictaurin
Stictalbin } Zopf.
St. impressa (Mntg.)
Stictaurin Zopf XIV, 128.
St. flavicans Hook.
Stictaurin
ein farbloser Körper } Zopf XIV, 127.
St. orygmaea (Ach.)
Orygmaeasäure
Stictaurin } Zopf XIV, 125.
St. Desfontaineï var. *munda* D. C.
Stictaurin Hesse XII, 338.

Gattung 2. Stictina Nyl.

St. fuliginosa (Ach.)

Trimethylamin Zopf VIII, 297.

Keine freie Flechtensäure.

St. crocata (L.)

Stictaurin Zopf XIV, 128.

St. gilva Thunb.

Stictaurin, Stictinin } Zopf XX, 68.

Gattung 3. Lobaria (Hoffm.)

L. pulmonaria (L.)

Stictinsäure Knop und Schnedermann I, 107; Hesse XVII, 491.

Von den untersuchten Stictaceen führen also acht Stictaurin und weisen dementsprechend ein goldgelbes Mark auf.

6. Fam. Peltigeraceen.

Solorina crocea (L.)

Solorinsäure Zopf I, 111.

Peltigera aphthosa (L.)

Nichts Bemerkenswertes Hesse XV, 555.

Nephromium lusitanicum (Schaer.)

Nephromin, Nephrin } Hesse XI, 444.

N. arcticum (L.)

Usninsäure, Nephrin } Hesse XI, 442.

N. laevigatum Ach.

Keine Flechtensäuren Hesse XI, 442.

N. tomentosum (Hoffm.)

Keine Flechtensäuren Hesse XI, 442.

7. Fam. Pannariaceen.

Pannaria lanuginosa Ach.

Oxyroccellsäure, Pannarsäure } Hesse XIV, 541.

8. Fam. Collemaceen.

Mallotium Hildenbrandii (Garov).

Keine freie Flechtensäure nach Zopf XIV, 145.

Collema polycarpon (Schaer.)
Keine Flechtensäure Hesse XV, 563.

Vorstehende Übersicht ist nach verschiedenen Seiten hin lehrreich: Zunächst in Bezug auf die Verbreitung der Flechtensäuren im Flechtenreich. Da zeigt sich denn, daß diese eine fast ganz allgemeine ist. Mit Sicherheit als flechtensäurefrei sind zurzeit nur zwei typische Gallertflechten (Collemaceen) zu bezeichnen. Ob *Sticta fuliginosa* Ach. nicht vielleicht Flechtensäuren in gebundener Form enthält, bleibe vorläufig dahingestellt, freie Flechtensäuren hat Zopf VIII, 297 bestimmt nicht vorgefunden. Die Behauptung von Bachmann I, 17, wonach die meisten *Peltigera*-Arten (ihre Namen sind leider nicht genannt) nichts von Flechtensäuren erzeugen sollen, mangelt jeglicher Begründung.

Des Weiteren ergibt die Übersicht, daß innerhalb kleinerer oder größerer systematischer Einheiten (Sippen, Gattungen, Familien, Ordnungen, Unterklassen) gewisse. oft höchst auffällige, chemische Übereinstimmungen herrschen, andererseits auch wieder auffällige Verschiedenheiten. So weisen unter den Calyciaceen sämtliche Arten ein oder mehrere Pulvinsäure-Derivate auf.

Von den acht untersuchten Arten der Gattung *Roccella* enthalten sieben ein Orsellinsäure-Derivat (Erythrin oder Lecanorsäure); auch die so nahe verwandten Arthoniaceen, soweit sie bisher untersucht wurden, erzeugen Lecanorsäure. Dagegen hat man in den Roccelleen-Gattungen *Reinkella, Darbishirella, Dendrographa* kein Orsellinsäure-Derivat vorgefunden.

Von neun geprüften Umbilicariaceen enthalten acht ein und dasselbe Orsellinsäure-Derivat (Gyrophorsäure), die meisten auch noch Umbilicarsäure. Die 13 untersuchten Stereocaulon-Arten sind sämtlich Atranorsäure-haltig. Aus 7 von ihnen hat man auch noch einen Vertreter der Psoromsäurereihe isoliert.

Sämtliche untersuchten Cenomyce-Arten mit braunen Apothecien, die der Sippe der Thallostelides Wainio angehören (an Zahl 9), führen einen Bitterstoff aus der Psoromsäure-Gruppe, meist Fumar-Protocetrarsäure; alle Cocci-

ferae enthalten in ihren scharlachroten Apothecien Rhodocladonsäure.

Sämtliche bisher geprüfte Theloschisteen *(Teloschistes, Xanthoria, Fulgensia, Placodium [Gasparrinia] Callopisma)* führen ein Anthracenderivat, sämtliche Candelariaceen Stictaurin, alle untersuchten *Anaptychia* und *Physcia*-Spezies Atranorsäure.

In allen gelbgrünen Parmelien hat man Dextro-Usninsäure vorgefunden, in allen grauen Parmelien (Glaucescentes) (19 an Zahl) Atranorsäure. Alle grauen Parmelien, die im Mark die rote Chlorkalkreaktion geben, erzeugen in diesem Gewebe Lecanorsäure oder ein dieser verwandtes Orcinderivat. Sämtliche untersuchten Hypogymnien und alle Pseudevernien sind Atranorsäure-führend. In allen gelbgrünen *Platysma*-Arten wurde Laevo-Usninsäure nachgewiesen, in *P. Oakesianum* dagegen Dextro-Usninsäure. Alle *Ramalina*-Spezies führen Dextro-Usninsäure. Dasselbe gilt für die Usnea-Arten. In den mit gelbem Mark versehenen Stictaceen hat man stets Stictaurin beobachtet.

Wenn ich nicht sehr irre, ist die weitere Bearbeitung der Frage, welche Flechtensäuren innerhalb der einzelnen Gattungen und weiter in den einzelnen Familien zur Erzeugung kommen, eine nicht zu unterschätzende Bedeutung für die Ermittelung der phylogenetischen Zusammenhänge der kleineren und größeren systematischen Einheiten gewinnen, mit anderen Worten für die Aufstellung eines natürlichen Systems.

Bisher hat man zur Aufklärung der phylogenetischen Beziehungen bekanntlich nur das morphologische Moment in Anwendung gebracht, ist also gewissermaßen einseitig verfahren. Wenn fortan das biologisch-chemische Moment hinzutritt — die chemisch-monographische Bearbeitung — so wird diese Einseitigkeit aufhören und damit eine größere Sicherheit in die Beurteilung der natürlichen Zusammenhänge hineingetragen werden.

Was bisher in dieser Beziehung geleistet ist und in der obigen „Übersicht“ zum Ausdruck gebracht wurde, ist zwar sehr schätzenswert, aber vielfach noch zu lückenhaft, als daß es bereits in ausgedehnterer Weise für eine natürliche Gruppierung nutzbar gemacht werden könnte. Ich muß daher auch vorläufig darauf verzichten, die von J. Reinke in seinen „Ab-

handlungen über Flechten" aufgestellten, durch Stammbäume veranschaulichten, anregenden phylogenetischen Spekulationen vom chemisch-biologischen Standpunkte auf ihre Haltbarkeit zu prüfen.

Daß man aber mit Hilfe der Flechtensäuren auch jetzt schon gewisse natürliche Gruppierungen einerseits, sowie manche schärfere Unterscheidungen andererseits treffen kann, dürfte aus obiger „Übersicht" deutlich hervorgehen. Ich will hier nur einige Beispiele anführen.

1. Bezüglich der systematischen Stellung von *Physcia medians* Nyl., *Candelaria laciniosa* (Duf.) (= *C. concolor* Dicks.), *Gyalolechia vitellina* (Ehrh.), *G. xanthostigma* (Pers.), *G. epixantha* (Ach.) (= *G. subsimilis* Th. Fries) und *Lecanora reflexa* Nyl. haben urteilsfähige Lichenologen sehr abweichende Ansichten geäußert.

Th. Fries in seiner Lichenographia scandinavica bringt die genannten Arten z. T. weit auseinander. So stellt er *Candelaria concolor* (Dicks.) zu seiner Familie der Parmeliaceen und zwar weist er dieser Flechte ihren Platz unmittelbar neben *Xanthoria parietina* (L.) an; *Gyalolechia vitellina* (Ehrh.) sowie *G. epixantha* (Ach.) und *xanthostigma* (Pers.) dagegen werden von ihm einer ganz anderen Familie, nämlich den Lecanoreen, zugewiesen.

Nylander dagegen (Lichens de Paris S. 51) vereinigt alle jene Arten unter der Stirps *Candelaria* seiner (sehr weit gefaßten) Gattung *Lecanora*, weil sie mit Kalilauge keine Farbreaktion aufweisen und denselben Farbton besitzen (zitronengelb).

Von neueren Lichenologen schließen sich die einen der Auffassung von Th. Fries, die anderen der von Nylander an. Gegenüber diesen auffällig schwankenden Ansichten gibt eine genaue chemische Untersuchung, wie ich sie an obigen Flechten ausführte, einen sicheren Anhalt, daß jene Flechten phylogenetisch zusammengehören: Sie erzeugen nämlich sämtlich ein- und dasselbe orangerote Pulvinsäure-Derivat, das Stictaurin, geben daher mit Kalilauge keine Färbung, mit Kali und Chloroform die Calycinreaktion. Man darf daher diese Flechten nicht mit den Vertretern der Gattung *Xanthoria*, *Gasparrinia* (Placodium), *Callopisma* zusammenbringen, die sämtlich Parietin (Flechtenchrysophansäure) produzieren und daher mit Kalilauge purpurrot werden.

Die Auffassung Nylanders, wonach die obigen Flechtenarten zu einem engeren Verwandtschaftskreise gehören (Stirps *Candelaria*), muß demnach als die richtige erscheinen.[1]) Es ergibt sich demnach folgende natürliche Gruppierung:

Theloschisteen:	Candelariaceen.
Sie führen sämtlich Parietin, werden daher durch Kalilauge rot.	Sie führen kein Parietin, sondern Stictaurin, werden daher durch Kalilauge nicht rot.
Theloschistes Norm.	*Candelaria vitellina.*
Tornabenia.	„ *Dufourei.*
Gasparrinia Tornab.	„ *medians.*
(*Physcia* einiger Autoren).	*Gyalolechia xanthostigma.*
Xanthoria Th. Fries.	„ *aurella.*
Callopisma Körber.	„ *epixantha.*
Blastenia (ex parte).	„ *reflexa.*

Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht auch ein morphologisches Moment: die Theloschisteen haben vielgliederige Basidien, welche die Spermatien seitlich abschnüren, die Candelariaceen weniggliedrige Basidien, die ihre Spermatien seitlich abschnüren, die Candelariaceen weniggliedrige Basidien, die ihre Spermatien an schmal flaschenförmigen Sterigmen terminal abschnüren.

2. Körber hat zu *Evernia prunastri* die *E. thamnodes* Flotow als bloße Varietät gezogen.

Eine vergleichende chemische Untersuchung von *E. prunastri* (L.), *E. thamnodes* Flk. und *E. divaricata* (L.) ergab mir nun folgendes:

Evernia prunastri (L.)	Atranorsäure Evernsäure Usninsäure
E. divaricata (L.)	Divaricatsäure Usninsäure
E. thamnodes Flt.	Divaricatsäure Usninsäure.

Es zeigt sich mithin, daß *E. thamnodes* von *E. prunastri* chemisch erheblich verschieden ist, indem sie weder Atranor-

[1]) Daß die *Candelaria*-Arten auch morphologisch von *Xanthoria*, *Gasparrinia* usw. total verschieden sind, zeigt der von H. Glück (Entwurf zu einer vergleichenden Morphologie der Spermogonien) angestellte anatomische Vergleich der Spermogonien.

säure noch Evernsäure, dafür aber Divaricatsäure erzeugt. Andererseits aber scheidet *thamnodes* dieselben Stoffe ab wie *divaricata,* nämlich Divaricatsäure und Usninsäure.

Folglich wird es nicht länger mehr gerechtfertigt sein, *thamnodes* als bloße Varietät von *prunastri* anzusehen. Vielmehr wird man jene Flechte als der *E. divaricata* nächst verwandt ansehen müssen und sie entweder als besondere Spezies aufzufassen oder als Varietät zu *divaricata* zu ziehen haben.[1])

3. *Cladina silvatica* (L.) Hoffm. erzeugt nach Widman I und Zopf XXII, 106 rechtsdrehende Usninsäure und nach Zopf außerdem noch die bittere Fumarprotocetrarsäure. Die Flechte dagegen, welche man bisher als eine bloße Varietät oder gar nur als bloße Form von *Cl. silvatica* ansah und als *Cl. silvatica* var. *spumosa* Flörke bezeichnet, erzeugt nach Zopf XXII, 108—109 statt rechtsdrehender Usninsäure linksdrehende und keine Spur der bitteren Fumarprotocetrarsäure.

Hieraus folgt, daß die bisherige Anschauung der Systematiker, *spumosa* gehöre zu *silvatica* falsch ist. Die Flechte muß vielmehr in die Verwandtschaft von *Cl. alpestris* (L.) gebracht werden, da diese ebenfalls linksdrehende Usninsäure und gleichfalls nichts von Fumarprotocetrarsäure enthält.

4. Der im Hochgebirge auf Erde wachsenden *Thamnolia vermicularis* (L.) hat man eine sehr verschiedene Stellung im System der Schlauchflechten angewiesen. Während alle Lichenologen diese Flechte zu den Scheibenflechten (Discocarpi) bringen und zwar in die Verwandtschaft der Cladoniaceen stellen: entweder zu den Thamnoliaceen oder zu den Siphuleen, macht Engler (Syllabus der Pflanzenfamilien 4. Aufl.) die Ansicht geltend, daß *Thamnolia* zu den Kernflechten (Pyrenocarpi) gehöre.

Bei meinen Untersuchungen habe ich nun gefunden, daß eine ganze Reihe von Cladonien dieselbe charakteristische Flechtensäure erzeugt, die ich Thamnolsäure nannte (siehe diese) und die sich auch in der *Thamnolia* vorfindet.

Es ist daher die Auffassung der Lichenologen, daß *Thamnolia* eine discocarpe Flechte darstellt und also phylo-

[1]) Übrigens spricht auch der leicht zu konstatierende zentrische Bau dieser beiden Flechten, der Körber wohl nicht bekannt war, für eine nahe Verwandtschaft beider.

genetisch den Cladonien nahesteht, höchstwahrscheinlich richtig, die Auffassung Englers höchstwahrscheinlich unrichtig.

5. *Ramalina scopulorum* (Dicks.) hat man bis in die jüngste Zeit für eine einheitliche Spezies gehalten. Zopf XXIV zeigte nun, daß zwei chemisch total verschiedene Arten darunter stecken, die eigentliche *R. scopulorum* (Dicks.) Zopf und die *R. Kullensis*. Während jene neben Dextrousninsäure Scopulorsäure erzeugt, scheidet diese neben Dextrousninsäure eine ganz andere Flechtensäure, die Kullensissäure, ab.

6. Auch die *Evernia furfuracea* der Autoren ist von Zopf XVII auf Grund der Untersuchung ihrer verschiedenen Formen auf Flechtensäuren als eine Sammelspezies erkannt worden, die mindestens fünf Arten umfaßt.

7. *Cladonia pleurota* Flörke ist von Flörke wie von Schaerer und anderen Lichenologen als besondere Spezies aufgefaßt worden im Gegensatz zu *Cl. coccifera* (L.) Willd. Wainio dagegen faßt *pleurota* als eine bloße Varietät von *Cl. coccifera* auf. Um zu sehen, welche von beiden Ansichten die richtigere ist, habe ich beide Flechten einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Hierbei ergab sich, daß enthält:

Cl. pleurota Flörke

Rhodocladonsäure in den Apothecien.
— Usninsäure
Zeorin } in den Podetien.
keine Coccellsäure

Cl. coccifera var. *stemmatina* (Ach)

Rhodocladonsäure in den Apothecien.
— Usninsäure
kein Zeorin } in den Podetien.
Coccellsäure

Es ergibt sich also eine so erhebliche chemische Verschiedenheit der beiden Flechten, daß man sie in Zukunft spezifisch trennen muß.

8. Von den drei untersuchten *Stictina*-Arten führen zwei *St. crocata* (L.) und *St. gilva* Thunb. Stictaurin; sie werden daher sicherlich mit den oben aufgeführten *Sticta*-Spezies, die sämtlich ebenfalls Stictaurin erzeugen, in phylogenetischem Zusammenhange stehen, und müssen andererseits von

Stictina fuliginosa (Ach.) getrennt werden, denn diese Flechte enthält nach Zopf VIII, 297 überhaupt keine freie Flechtensäure.

Es ist mir daher sehr zweifelhaft, ob man *St. crocata* und *Stictina gilva* mit *St. fuliginosa* in einer Gattung vereinigen darf.

9. Reinke (Abhandlung über Flechten V, S. 333) stellt *Psora* auf Grund morphologischer Ähnlichkeit zu den Umbilicariaceen. Die Vornahme frappiert auf den ersten Blick. Es scheint indessen, als ob Reinke gar nicht so unrecht hat: *Psora ostreata* enthält nämlich nach meinen Untersuchungen ein Orsellinsäure-Derivat (Lecanorsäure), was auch für fast alle Umbilicariaceen gilt (siehe oben).

Literatur-Übersicht.

Alms I. Über einen neuen Stoff in der Variolaria amara Ach. Ann. d. Chem. u. Pharm. 1 (1832). S. 61—68.

Bachmann, E. I. Über nicht kristallisierte Flechtenstoffe. Pringsh. Jahrb. Bd. 21 (1890).

— II. Emodin in Nephroma lusitanicum. Berichte d. Deutsch. bot. Ges. Bd. 5 (1887) S. 192—194.

— III. Mikrochemische Reaktionen auf Flechtenstoffe. Flora 1887, Nr. 19.

Bamberger, M. u. Landsiedl, A. Erythrit in Trentepohlia Jolithus. Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1900. Abgedr. in Monatsh. f. Chemie Bd. 21, 571.

Bary, A. de. I. Vergleichende Morphologie u. Biologie d. Pilze. Leipzig 1884.

Bebert. I. Vulpulin, ein eigentümlicher Stoff in Lichen vulpinus L. Liebigs Ann. Bd. II. S. 342 (1832), (eigentlich bloß Bericht über Robiquets und Blondeaus Untersuchung über Acide vulpinique).

Bolley, P. I. Über die gelben Farbstoffe aus Parmelia parietina u. Cetraria vulpina. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 93 (1864), S. 354.

Bolley, P. A. u. Birnbaum, K. Handbuch der chemischen Technologie, fortgesetzt von Engler. Braunschweig, Vieweg. Bd. V. Die chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Tierfasern. Die Spinnfasern und die im Pflanzen- und Tierkörper vorkommenden Farbstoffe (1900).

Borscow, E. I. Beiträge zur Histochemie der Pflanzen. Botanische Zeitung 1874.

Bossu, A. Botanique et plantes médicinales. 4. Edition. Paris.

Bowhill. I. Orceïn als mikroskopisches Färbemittel. Hygien. Rundschau 1898, I u. II.

Buchner, O. I. Über die Bestandteile des Isländischen Mooses. Diss. Erlangen 1889.

Coppola, M. I. Beitrag zur Kenntnis der chemischen Bestandteile von Stereocaulon vesuvianum. Gazetta chim. ital. X, S. 9. Ref. im Bericht. d. Deutsch. chem. Ges. 13, S. 578.

— II. Ricerche chimiche sullo Stereocaulon vesuvianum. Gaz. chim. ital. XII, 19—27, (1882).

Czapek, F. I. Biochemie der Pflanzen. Jena 1905. Abschnitt: Flechtenfarbstoffe und Flechtensäuren, S. 501—512.

— II. Über Orseillegährung. Zentralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenkunde II, Abt. IV, (1898), S. 49ff.

Darbishire, O. V. I. Monographia Roccellearum. Stuttgart 1898.

Dillenius, Historia muscorum 1741.

Elenkin, A. I. Zur Frage des Polymorphismus von Everina furfuracea (L.) Mann als selbständiger Art. Bull. Jard. Imp. Bot. de St. Pétersburg V (1905), S. 9—22. Russisch-deutsches Resumé.

— II. Antwort in Anlaß der Erwiderung W. Zopfs auf meinen Artikel: Zur Frage des Polymorphismus von Evernia furfuracea (L.) Mann als selbständiger Art.

Fortunatoff. Zur Frage über die Wirkung der Bittermittel. Diss. St. Petersburg 1884. Russisch.

Forssell, K. B. J. I. Beiträge zur Mikrochemie der Flechten. Arbeiten d. pflanzenphysiol. Inst. der Univ. Wien, XXXII.
Fries, Th. M. I. Lichenographia scandinavica. Upsala 1871.
Fünfstück, M. Lichenes. A. Allgemeiner Teil. (180. Lieferung von Engler und Prantls natürlichen Pflanzenfamilien.)
Gélis. Journ. de Pharmacie. Ser. 3. tome 24, 277.
Gerhardt u. Laurent. I. Ann. de chim. et phys. [3] tome 24, 315.
Gigon. Revue de thérapeutique 1905, Nr. 17. (Vgl. das Referat von Kobert in Merks Jahresbericht für 1905. S. 50.)
Gmelin, L. Handbuch der organischen Chemie Bd. V, S. 94—97 (1858). Enthält eine Übersicht der bis 1858 bekannt gewordenen Flechtenstoffe.
Goppelsroeder, F. I. Die Capillaranalyse. Basel 1901.
Guesdon, H. Le Lichen d'Islande; l'Acide cétrarique; l'Acide protocétrarique; Leurs propriétés anti-émétiques [Thèse] 8°. 64 S. Paris (Vigot frères) 1901.
Heeren. I. Schweiggers Journ. 59. 346.
Helaine. Le Technologiste 1859.
Henrich, F. Über die Konstitution der Orsellinsäure. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 37, 1406—1415 (1904).
Herberger. I. Buchners Repert. f. Pharm. Bd. 47, S. 179.
— II. Daselbst Bd. 36, 226.
— III. Daselbst Bd. 58, 271.
— IV. Annalen der Chem. Pharm. Bd. 21, 137.
Hesse, O. I. Über einige Flechtenstoffe. Ann. d. Chem. Bd. 117 (1861), 297—351.
— II. Über Ceratophyllin. Daselbst Bd. 119, S. 365—367.
— IIa. Berichte d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 10, S. 1327.
— III. Über Calycin. Dieselben Berichte Bd. 13 (1880), S. 1816.
— IV. Über einige Flechtenstoffe. Ann. d. Chem. Bd. 284, S. 157—191.
— V. Ann. d. Chem. Bd. 137, S. 241.
— VI. Über Flechtenstoffe. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 30 (1897), S. 357—366.
— VII. Desgl. Desgl. S. 1983—1989.
— VIIa. Über die wichtigsten Orseilleflechten und ihre Chromogene. Ann. d. Chem. Bd. 139, S. 22.
— VIII. Über Flechtenstoffe. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 31, S. 663—665.
— IX. Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. Erste Mitt. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 57 (1898), S. 232—318.
— X. Dasselbe. Zweite Mitt. Daselbst Bd. 58, S. 409—447.
— XI. Dasselbe. Dritte Mitt. Daselbst Bd. 58 (1899), S. 465—561.
— XII. Dasselbe. Vierte Mitt. Daselbst Bd. 62 (1900), S. 321—363.
— XIII. Dasselbe. Fünfte Mitt. Daselbst Bd. 62, S. 430—480.
— XIV. Dasselbe. Sechste Mitt. Daselbst Bd. 63, S. 522—553.
— XV. Dasselbe. Siebente Mitt. Daselbst Bd. 65 (1902), S. 537—563.
— XVI. Dasselbe. Achte Mitt. Daselbst Bd. 68 (1903), S. 1—71.
— XVII. Dasselbe. Neunte Mitt. Daselbst Bd. 70 (1904), S. 449—502.
— XVIII. Dasselbe. Zehnte Mitt. Daselbst Bd. 73 (1905), S. 113—176.
Hildebrandt. Orseille. Verhandl. d. bot. Ver. d. Prov. Brandenburg 1878, S. 55.
Hilger u. Buchner. I. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 23, 462.
Husemann u. Hilger. I. Die Pflanzenstoffe, II. Aufl. Berlin 1882. S. 303—322.
Juilard, P. I. Bullet. soc. chim. [3] tome 31 (1904), S. 610.
Kane. I. Beiträge zur chem. Geschichte der Orseille u. des Lakmus. Ann. d. Chem. Bd. 39 (1841), S. 31.
Kappen, Hubert. Kristallographisch-optische Untersuchungen einiger Flechtensäuren. Zeitschr. f. Kristallogr. Bd. 37 (1903), S. 151—170.
Kassner, G. Leprarin-Chloroform. Archiv d. Pharm. Bd. 239 (1901), S. 44—48.

Knop, W. I. Chemisch-physiol. Untersuchung über die Flechten. Ann. d. Chem. Bd. 49 (1844).
— II. Chemischer Beitrag zur Physiologie der Flechten. Chem. Zentralbl. (3) Bd. III. (1872), S. 172—176.
Knop, W. u. Schnedermann, L. I. Über die Flechten. Journ. f. prakt. Chemie Bd. 39 (1846), S. 363—367.
— II. Chemisch-physiol. Untersuchungen über die Flechten. Ann. d. Chemie Bd. 55 (1845), S. 144—166.
— III. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 36, S. 122.
Kobert, R. I. Über Giftstoffe der Flechten. Sitzungsber. d. Dorpater Naturforscher-Ges. 1892, S. 157—172.
— II. Lehrbuch der Pharmakotherapie. Stuttgart 1896.
— III. Haemol u. Haemogallol. In Eulenburg, Real-Enzyklopädie d. ges. Heilk. Wien.
— IV. Lehrbuch der Intoxikationen. II. Aufl.
v. Kostanecki. I. Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 19, 2321.
Köhler, H. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis d. physiol. Wirkung d. Bitterstoffe auf Blutzirkulation und Blutdruck. Vierteljahresschr. f. prakt. Heilkunde 1873.
Krasser, F. Farbflechten. Bearbeitet für Wiesners Rohstoffe des Pflanzenreichs, II. Aufl. Leipzig 1900. S. 654—668.
Lamparter, H. I. Chemische Untersuchungen einiger Flechtenstoffe. Ann. d. Chem. Bd. 134, S. 243—262.
— II. Inaugural-Dissertation Tübingen 1864.
Leighton, W. A. I. Annals of Natural History, London. Vol. XVIII, S. 169 und Vol. XIX, S. 112 (Über mikrochemische Reaktionen).
Liebermann, C. I. Zu O. Hesses Abhandlung über die Rhabarberfarbstoffe und damit verwandte Körper. Liebigs Annalen Bd. 310, S. 364—369.
Lilienthal, R. I. Ein Beitrag zur Chemie des Farbstoffs d. gemeinen Wandflechte. Dissertation Dorpat 1893.
Lindsay, L. I. Experiments on Colour-Reaction as a Specific Character in Lichens. Transact. of Bot. Soc., London. Vol. X. (1869), S. 82—98.
— II. Journ. of the Linnean Society, London. Vol. XI, 36.
Lindsay, W. The Dieying Properties of Lichens. Edinburgh 1853—1855.
Linné, C. von. Species plantarum.
-- II. Flora suecica.
de Luynes, V. I. Ann. Chem. Bd. 132, S. 355.
— II. Compt. rend. LIX, 49. Jahresber. Fortschr. d. Chem. 1864, S. 551.
Menschutkin, N. I. Bull. de la Soc. chim. Serie II, Bd. II (1864), S. 424.
— II. Zeitschr. f. Chemie Bd. 8, S. 112.
Möhlau. I. Organ. Farbstoffe, welche in d. Textilindustrie Verwendung finden. 1890.
Möller u. Strecker. I. Ann. Chem. Bd. 113 (1860), S. 56.
Monkewitz. Chemische Untersuchung der Wandflechte. Dissertation Dorpat 1817.
Muthmann. Zeitschr. f. Kristallographie Bd. 15, S. 389.
Neuberg, Adolf. I. Toxikologische Studien über einige organische Säuren. Diss. Dorpat (Jurjew) 1893.
Nietzki. Chemie der organischen Farbstoffe, 2. Aufl. Berlin 1894.
Ostwald, W. Über die Affinitätsgrößen organischer Säuren. Zeitschr. f. physikal. Chemie. Serie 3, Bd. 254 (1889).
Paternò, E. I. Vorläufige Mitt. über Usninsäure. Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1875. S. 1359.
— Ia. Ricerche sopra l'acido Usnico, e sopra due nuovi principi che lo accompagnano nella Zeora sordida. Atti della R. Accad. dei Lincei. Serie II, t. III (1876), S. 65—80.
— II. Über Atranorsäure und Rangiformsäure. Gazetta chim. Bd. 12, S. 256.

Paternò, E. III. Ricerche sull'acido usnico e sopra altre sostanze estratte dai Licheni. R. Accad. dei Lincei, Ser. IIIa. Memorie della classe di scienze fisiche, matematiche e naturali Vol. XII (1882).
Dasselbe in Gazetta chim. 1882, S. 231—261.
— IV. Notizia sui constituenti chimici dello Stereocaulon vesuvianum. Gazetta chim. X (1880), S. 157—158.
— V. Gazetta chim. Bd. 12, S. 247.
— VI. Nota sulla sordidina. Gazette chim. VII (1877), S. 281—284.
— VII. Sulla costituzione dell' acido unico. Gaz. chim. ital. XXX (1900), S. 97—112.
Paternò, E. u. Crosa, F. I. Nuova sostanza dei licheni. Rendiconti d. Accad. dei Lincei. Ser. V, Vol. III, Sem. I (1894), S. 219—225.
— II. Ricerche sulla sordidina. Daselbst Sem. II, S. 256—263.
— III. Ricerche sulla sordidina. Gaz. chim. XXIV (1894), S. 325—335.
Paterno, E. u. Oglialoro, A. I. Über Atranorsäure und Usninsäure in Lecanora atra. Gaz. chim. ital. 1877, S. 189. Ref. im Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1877, 811.
Persoz, Répertoire de chimie appliquée. I.
Pfaff, Materia medica Bd. 6.
Ramm, W. I. Über Bittermittel. In: Historische Studien aus d. pharmakologischen Institute der Universität Dorpat, herausg. von R. Kobert. Bd. II. (1890), S. 1—142.
Robiquet. Ann. de chim. et phys. [2] 47, 238.
Robiquet et Blondeau. I. Sur l'acide vulpinique Journ. de Pharm. Bd. 17 (1831) S. 696.
Rochleder u. Heldt. I. Untersuchung einiger Flechtenarten. Ann. Chem. 48 (1843), S. 1—18.
Rosendahl, F. Vergleichend-anatomische Untersuchungen über d. braunen Parmelien. Dissertation Münster 1907.
Rupe, H. Natürliche Farbstoffe in Handbuch der chemischen Technologie von Dr. P. A. Bolley und Dr. K. Birnbaum, fortgesetzt von Dr. C. Engler. Bd. V. Braunschweig, Vieweg.
Salkowski, H. I. Über die Usninsäure. Berichte d. Deutsch. chem. Ges. Jahrg. 8 (1875), S. 1459—1463.
— II. Zur Kenntnis d. Usninsäure. Circumpolarisation anderer Flechtensäuren. Ann. d. Chem. Bd. 314 (1900), S. 98—111.
— III. Dasselbe. Ebenda 319, S. 391—399.
Sander. Über die Wandflechte. Sondershausen 1809.
Schenck, R. I. Über Pulvinaminsäuren und Pulvinsäureester. Ann. d. Chem. 1894.
Schnedermann u. Knop. I. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 143.
— Daselbst Bd. 55, 144.
Schrader. I. Schweiggers Journal Bd. 33.
— II. Jahrb. f. Pharm. XX, S. 44.
Schulte, Fr. Zur Anatomie der Flechtengattung Usnea. Dissertation der Universität Münster. Leipzig 1904. Botan. Zentralbl., Beihefte. 1904.
Schumacher, A. Über die Konstitution der Orsellinsäure. Dissert. Münster 1905.
Schunck, E. I. Über die Bestandteile der Lecanora Parella. Ann. d. Chem. Bd. 54, S. 257, 274.
— II. Vorläufige Notiz über einige farbstoffgebende Substanzen d. Flechten. Daselbst Bd. 41, S. 157.
— III. Über die in Roccella tinctoria enthaltenen Stoffe. Daselbst Bd. 61, S. 64.
Schützenberger, M. P. Die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei. 2 Bde. Berlin 1888.
Schwarz, Fr. I. Chemisch-botanische Studien über die in den Flechten vorkommenden Flechtensäuren. Cohns Beitr. z. Biol. Bd. III (1880), S. 249—265.

Schwarz, H. Über einige neue Farbstoffe aus Orcin. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 13.
Schwendener, S. I. Untersuchungen über den Flechtenthallus; in Nägeli, Beitr. zur wissenschaftl. Botanik, Heft II, III u. IV (1860—1868).
Simon, O. I. Über Cetrarsäure. Abhandl. I in Archiv d. Pharm., Bd. 240. S. 521—560.
— II. Über Cetrarsäure. II. Mitt. Archiv d. Pharm., Bd. 244 (1906), S. 459—466.
Sinnhold. I. Über Lichesterinsäure. Archiv d. Pharm. Bd. 236, S. 504—522.
Spica. I. Über eine neue aus Psoroma crassum extrahierte Säure. Gaz. chim. 12, S. 431. Ref. in Berichte d. Deutsch. chem. Ges. Jahrg. 16 (1883), S. 427.
Spiegel, A. I. Über die Vulpinsäure. Berichte d. Deutsch. chem. Ges., Jahrg. 13 (1880), S. 1629—1635.
— II. Über die Vulpinsäure. II. Mitt. Daselbst S. 2219—2221.
— III. Dasselbe. III. Mitt. Daselbst Jahrg. 14 (1881), S. 1686—1696.
Stahl, E. Die Schutzmittel der Flechten gegen Tierfraß. Festschrift zum 70. Geburtstage Haeckels, Jena 1904.
Stein. I. Über einen neuen Pflanzenstoff aus der gelben Wandflechte. Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 91 (1864), S. 100.
Stenhouse, J. I. Über die näheren Bestandteile einiger Flechten. Ann. d. Chem. Bd. 68 (1848).
— II. Dasselbe. II. Teil. Daselbst Bd. 70 (1849), S. 218—228.
— III. Über einige Flechten. Daselbst Bd. 155 (1870), S. 50. (Übers. aus Proceedings of the Royal Society Bd. 18, S. 222.)
Stenhouse, J. u. Groves, Ch. E. I. Beiträge z. Geschichte d. Orcine. Betorcinol und einige seiner Derivate. Ann. d. Chem. Bd. 203, S. 285—305.
— II. Über Usninsäure und einige ihrer Zersetzungsprodukte. Journ. of the Chem. Soc. Bd. 39, S. 234. (Ref. im Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1718.)
— III. Über Picroroccellin. Proc. of the Royal Society 1876, abgedruckt in Ann. d. Chem. Bd. 185 (1877), S. 14—25.
Strecker, A. I. Bemerkungen zu der Abhandlung von Stenhouse. Ann. d. Chem. Bd. 68, S. 108.
Strüver, G. I. Kristallographische Untersuchung der von Paternò aus *Zeora sordida* dargestellten Usninsäure. Gaz. chim. Jahrg. 8, S. 361. (Ref. im Jahresber. über die Fortschr. d. Chem. für 1878, S. 831).
Stüde. Ann. d. Chem. Bd. 131, S. 241.
Thomson, R. Über Parietin, einen gelben Farbstoff und über die anorganischen Bestandteile der Flechten. Ann. d. Chem. Bd. 53 (1845), S. 252—266. Transaction of the Philosophical Society of Glasgow (1843).
Tschelzoff. Über die Bedeutung der Amara bei d. Verdauung und der Assimilation stickstoffhaltiger Substanzen. Dissertation St. Petersburg 1886. Russisch. Ref. bei W. Ramm.
Tschirch, A. Spektralanalytische Untersuchung der natürlichen und künstlichen gelben Farbstoffe mit Hilfe des Quarzspektrographen. Bericht d. Deutsch. bot. Ges. Bd. XXII (1904) S. 414—439.
Vogel, A. u. Wuth, N. I. Über Pikrolichenin. Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 8, S. 201.
Volhard, J. I. Über die Synthese der Vulpinsäure u. die Konstitution der γ-Ketonsäuren. Abhandl. d. Naturf.-Ges. Halle. Bd. 17. Heft 3.
— II. Synthese u. Konstitution der Vulpinsäure. Ann. d. Chem. Bd. 282, S. 97—117.
Wainio, E. I. Etude sur la classification naturelle et la morphologie des Lichens du Brésil, Pars I. Acta societatis pro fauna et flora fennica VII. Helsingfors 1890.
— II. Dasselbe, Pars II. Daselbst.
Wartha, V. I. Über den Lakmusfarbstoff. Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1876, S. 217—218.
Weigelt, C. H. I. Über d. Patellarsäure, eine neue Flechtensäure u. ihr Vorkommen in d. *Parmelia scruposa* (Patellaria scruposa). Journ. f. pr. Chem. Bd. 96. S. 193—214.

Westring, J. P. I. Svenska Lafvarnas Färghistoria, eller sättet att använda dem till färgning och annan hushållsnytta. Stockholm 1805.

Widman, O. I. Zur Kenntnis der Usninsäure. 1. Über Dextro-, Laevo- und inaktive Usninsäure. 2. Über Decarbusninsäure. 3. Über die Usnonsäure. 4. Über die Konstitution der Usninsäure und ihrer Derivate. Ann. d. Chem. Bd. 310, S. 230—301.

— II. Dasselbe. 5. Kritische Literaturstudien. 6. Über die Hydroxylaminderivate der Usninsäure. 7. Über die Usnolsäure. 8. Über das Decarbusnol. 9. Über die Konstitution der Usnolsäure u. des Decarbusnols. Daselbst Bd. 324, S. 139—200.

Wiesner, J. I. Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. 2. Aufl. Leipzig 1900. Abschn. XIV Flechten, bearbeitet von F. Krasser.

Zopf, W. I. Zur Kenntnis d. Flechtenstoffe. Ann. d. Chem. Bd. 284 (1895), S. 107—132.

— II. Über Atranorsäure und ihre Begleitstoffe. Daselbst Bd. 288 (1895), S. 38—74.

— III. Die Weißfärbung von Thamnolia vermicularis, bedingt durch eine neue kristallisierende Flechtensäure (Thamnolsäure). Hedwigia 1893. S. 66—69.

— IV. Zur Kenntnis der Stoffwechselprodukte der Flechten. Beiträge zur Physiol. u. Morphol. niederer Organismen. Heft V (1895), S. 45—73.

— V. Zur Kenntnis d. Färbungsursachen niederer Organismen. 2. Über d. Färbungsursachen einiger Flechten mit gelbem Kolorit. In Beiträge z. Physiol. u. Morphol. niederer Organismen. Heft I (1892), S. 41—56.

— VI. Über eine neue, auch mikroskopisch verwendbare Reaktion des Calycins. Zeitschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie, Bd. XI, S. 495—499.

— VII. Zur Kenntnis d. Flechtenstoffe. Dritte Mitt. Ann. d. Chem. Bd. 295, S. 222—300.

— VIII. Dasselbe. Vierte Mitt. Ann. d. Chem. Bd. 297, S. 271—312.

— IX. Dasselbe. Fünfte Mitt. Daselbst Bd. 300, S. 322—357.

— X. Dasselbe. Sechste Mitt. Daselbst Bd. 306, S. 282—321.

— XI. Zur biologischen Bedeutung d. Flechtensäuren. Biol. Zentralbl. XVI. Nr. 16 (1896).

— XII. Untersuchungen über die durch parasitische Pilze hervorgerufenen Krankheiten der Flechten. I. u. II. Abhandl. Nova acta Leop. Bd. LXX.

— XIII. Zur Kenntnis d. Flechtenstoffe. Siebente Mitt. Ann. d. Chem. Bd. 313, S. 317—344.

— XIV. Dasselbe. Achte Mitt. Daselbst Bd. 317, S. 110—145.

— XV. Dasselbe. Neunte Mitt. Daselbst Bd. 321, S. 37—61.

— XVI. Dasselbe. Zehnte Mitt. Daselbst Bd. 324, S. 39—78.

— XVII. Vergleichende Untersuchungen über Flechten in Bezug auf ihre Stoffwechselprodukte. I. Abhandl. Beihefte zum Bot. Zentralbl., 1903.

— XVIII. Zur Kenntnis d. Flechtenstoffe. Elfte Mitt. Ann. d. Chem. Bd. 327, S. 317—354.

— XIX. Dasselbe. Zwölfte Mitt. Daselbst Bd. 336, S. 46—85.

— XX. Dasselbe. Dreizehnte Mitt. Daselbst Bd. 338, S. 35—70.

— XXI. Dasselbe. Vierzehnte Mitt. Daselbst Bd. 340, S. 276—309.

— XXII. Dasselbe. Fünfzehnte Mitt. Daselbst Bd. 346, S. 82—127.

— XXIII. Biologische und morphologische Beobachtungen an Flechten. I. Berichte d. Deutsch. bot. Ges., Bd. XXIII (1905), S. 497—504.

— XXIV. Dasselbe. II. Daselbst Bd. XXIV (1907), S. 574—580.

— XXV. Zur Kenntnis der Flechtenstoffe. Sechszehnte Mitt. Ann. d. Chem. Bd. 352, S. 1—44.

Zulkowski u. Peters. Monatshefte f. Chem. 11, S. 227.

Zukal, H. I. Morphologische und biologische Untersuchungen über die Flechten. I. Abhandl. Sitzungsber. d. Wiener Akad. Math.-naturw. Klasse, Bd. 104 (1895), II. Abhandl. Daselbst. III. Abhandl. Daselbst Bd. 105.

Namen- und Sachregister.

Acarospora chlorophana Wahlb. = Pleopsidium chlorophanum 17. 25. 75. 340. 410.
Acetylcalycin 85.
Acetyläthylpulvinsäure 93.
Acetylsalazinsäure 194. 195.
Acetyl-Vulpinsäure 78.
Acolium tigillare Ach. 75. 90. 92. 299. 399.
Acolsäure 252. 299.
Äthoxypulvinsäure 98.
Äthylpulvinsäure 88. 93.
Ätzbaryt als Reagens auf Flechtensäuren
Alectoria cana (Ach.) = A. implexa var. cana Nyl. 210. 220
A. cana Arn. f. fuscidula Arn. = A. implexa (Hoffm.) 197.
A. crinalis Ach. 425.
Alectoria implexa (Hoffm.) = A. jubata var. implexa Ach. 197. 210. 219. 226. 425.
A. implexa var. cana Nyl. = A. cana (Ach.) 210. 425.
Alectoria jubata (L.) = A. jubata var. prolixa Ach. = Bryopogon jubatum Körb. 425.
— — var. implexa Ach. = A. implexa (Hoffm.) = A. cana Arn. p. p. 197. 425.
— nigricans (Ach.) 163
— ochroleuca (Ehrh.) 103. 108. 238. 340. 354. 424.
— rigida (Vill.) = A. ochroleuca (Ehrh.) 103. 108. 238. 340. 424.
— sarmentosa (Ach.) 103. 108. 425.
— thrausta Ach. = Ramalina thr. 104. 107. 424.
Alectorialsäure 151. 163. 219.
Alectorinsäure 191. 221.
Alectorsäure 190. 191.
Alkalien als Reagentien auf Flechtensäuren 343.
Alkalische Erden als Reagentien auf Flechtensäuren 343.
Alpha-Usninsäure (Hesse) = Usninsäure 101.
Anaptychia ciliaris (L.) = Physcia ciliaris DC. 415.
— speciosa (Wulf.) = Physcia speciosa 53. 415.
Anthracenderivate 302.
Areolatin 328.
Areolatol 329.
Arthonia pruinosa Ach. = Leprantha impolita 46. 62. 134. 400.
Aspicilia calcarea (L.) var. farinosa Flörke 144. 410.
— gibbosa (Kbr.) 51. 71.
Aspicilin 71.
Aspicilsäure 51.
Atranorin 224.
Atranoringruppe 224. 231.
Atranorinsäure 224. 280.
Atranorsäure = Atranorin 225.
Atranorin-Zeorin 224. 236.
Atrarsäure = Betaorcinolcarbonsäuremethylester 132. 224. 229. 233. 234.
Atrinsäure 224. 231. 237.
Azolitmin 394.

Barbatin 61.
Barbatinsäure 117. 224. 237.
Barbatinsäure-Äthylester 224. 243. 251.
Barbatinsäure-Gruppe 224.
Baryumsuperoxyd als Reagens auf Flechtensäuren 343. 344.
Barytwasssr als Reagens auf Flechtensäuren 343.
Bellidiflorin 332.
Benzoylcetrarsäuremethylester 178.
Beta-Erythrin 134. 145.
Betaorcin 117. 128. 130. 146.
Betaorcinolcarbonsäure - Methylester = Atrarsäure 132.
Betaorsellsäure = Lecanorsäure 134.
Betapatellarsäure 148.
Betapikroerythrin 146.
Beta-Usninsäure (Hesse) = Usninsäure 101.
Biatora granulosa (Ehrh.) 139. 401.

Biatora Lightfootii (Son.) 103. 401.
— — f. commutata Ach. 108. 401.
— lucida (Ach.) 75. 90. 103. 354. 360. 401.
— mollis (Whlbg.) 287. 401.
Bitterstoffe 6, als Abschreckungsmittel 368.
Blastenia arenaria var. teicholytum (Ach.) 225. 318.
— percrocata Arn. 318.
Blasteniasäure (Blastenin) 302. 318.
Bryopogon canum (Ach.) 395.
— jubatum (L.) var. implexum (Hoffm.) 210. 425.
— jubatum (L.) var. prolixum (Ach.) 395. 425.
— ochroleucum Kbr. = Alectoria ochr. 103. 108. 238. 424.
— sarmentosum α genuinum Kbr. = Alectoria sarmentosa 103. 108. 425.
Bryopogonsäure 187. 191. 210. 396.

Calciumsuperoxyd als Reagens auf Flechtensäuren 343.
Callopisma arenarium (Mass.) 302. 318. 414.
— flavovirescens (Hoffm.) 302. 304 414.
— Jungermanniae (Vahl) 302. 304. 414.
— percrocatum (Arn.) 318 (unter Blastenia) 414.
— teicholytum Ach. 139. 173. 415.
— vitellinum (Ehrh.) = Candelaria vitellina 415.
Calyciarin 67.
Calycin 72. 82. 88.
Calycinsäure 85.
Calycium chlorinum Körb. s. Lepraria chlorina Ach. 75. 350. 398.
— — Stenh. s. Lepraria chlorina Stenh. 75. 399.
— chrysocephalum Ach. = Cyphelium chr. 83. 358. 398.
— hyperellum Ach. 75. 90. 398.
— trichiale Schaer. s Lepraria candelaris Schaer. 75. 83. 350. 398.
Candelaria concolor (Dicks.) 75. 86. 90. 305.
— medians (Nyl.) = Lecanora medians Nyl. 75. 86. 90. 415.
— vitellina (Ehrh.) Mass. 75. 83. 86. 355. 360. 397. 415.
— vulgaris Mass. = Candelaria concolor Dicks. = C. laciniosa Duf. 75. 86. 397. 415.
Caperatid 15. 38.
Caperatsäure 15. 36.
Caperidin 61.
Caperin 58.
Capillaranalyse 11
Capransäure 172. 190.
Caprarsäure 172. 189. 190.
Caprarsäureanhydrid 172. 199.
Capronsäure 286.
Carboxylcorniculansäure 80.
Carbousninsäure (Hesse) = Usninsäure 101.
Catocarpus oreites (Wainio) = Rhizocarpon oreites Wainio 75. 90. 92. 198. 363.
Catolechia canescens Th. Fries = Diploïcia canescens (Dicks.) 66. 69.
Catolechin 69.
Ceratophyllin 9.
Cetraria aculeata (Schreb.) 15. 34. 420.
— chlorophylla (Humb.) = Platysma chlorophyllum 15. 226. 421.
— complicata Laurer 15. 104. 108. 226.
— cucullata Bell. = Platysma cucullatum (Bell.) 15. 104. 108. 420.
— fahlunensis 173. 226. 421.
— glauca = Platysma glaucum 36. 226. 421.
— islandica (L.) 15. 49. 173. 174. 353. 356. 385. 395. 420.
— nivalis (L.) 353. 357. 421.
— juniperina var. pinastri Ach. = C. pinastri (Scopoli) 75. 77. 95. 99. 104.
— — var. tubulosa Schaer. 75. 77. 95. 104. 108. 420.
— pinastri (Scop.) 75. 77. 104. 420.
— stuppea (Fw.) 15. 420.
— tubulosa (Schaer.) = C. juniperina var. tubulosa Schaer. 75. 77. 95. 104. 421.
Cetrarin (Herberger) = Cetrarsäure 176. 187. 188. 205.
— — Wirkung auf den Tier- und Menschenkörper 374.
Cetrarsäure 172. 176. 187. 188. 205.
— Wirkung auf den Tier- und Menschenkörper 374.
Cetrarsäure (Zopf) = Fumarprotocetrarsäure 172.
Cetrarsäuremethylester 178.
Cetratasäure 190. 191. 219.
Chiodectin 335.
Chiodecton rubrocinctum Ehrh. 334.
— sanguineum (Sw.) 334. 335. 400.
Chidectonsäure 334.
Chlorea vulpina = Evernia vulpina (L.) 226. 397.
Chlorkalk als Reagens auf Flechtensäuren 345.
Chlorophaeasäure 252. 291.
Chrysocetrarsäure = Pinastrinsäure 94.
Chrysophansäure von Rochleder u. Heldt 304.
Chrysophyscin 304.
Cladina alpestris (L.) Rabenh. 102. 108. 351. 405.
— — var. spumosa Flk. = Cl. spumosa (Flk.) 102. 108. 405.

Cladina alpestris var. laxiuscula (Del.) 102. 405.
— condensata (Flk.) 102. 108. 405.
— destricta (Nyl.) 102. 108. 331. 408.
— rangiferina (L.) = Cladonia rangif. 102. 173. 237. 358. 405.
— silvatica (L.) Hoffm. 102. 173. 357. 405. 431.
— — var. silvestris 108.
— spumosa (Flk.) = Cladina alpestris var. spumosa 102. 108. 405.
— uncialis (L.) 102. 108. 408.
Cladonia alcicornis (Leight) 103. 408.
— amaurocraea (Flk.) 102. 108. 245. 408.
— bacillaris Nyl. 406.
— f. clavata (Ach.) 103. 303. 321. 406.
— bellidiflora (Ach.) 103. 406.
— var. coccocephala (Ach.) 53. 260. 303. 321. 332. 406.
— chlorophaea (Flörke) 173. 291. 407.
— coccifera L. 108.
— var. pleurota (Flörke) 53. 321. 406.
— coccifera (L.) var. stemmatina Ach. 53. 245. 303. 321. 357. 405. 432.
— crispata (Ach.) 260. 408.
— cyanipes (Sommflt.) 102. 108. 408.
— deformis L. 53. 103. 108. 303. 321. 406.
— destricta (Nyl.) 260. 331. 408.
— digitata (L.) 102. 265. 303. 321. 406.
— fimbriata (L.) var. simplex (Weis) 50. 407.
— — — — — forma minor Hag. 173. 407.
— — — — — forma major Hag. 173. 407.
— — var. cornuto-radiata Coem. = var. chordalis Ach. 173. 176. 361. 407.
— Flörkeana Fr. var. intermedia Hepp 245. 265. 303. 321. 406.
— glauca (Flörke) 260. 408.
— gracilis (L.) var. chordalis Flörke 173. 407.
— incrassata Flk. 103. 108. 321. 406.
— macilenta (Ehrh.) 103. 303. 321 406.
— var. styracella Ach. 245. 265. 406.
— pityrea (Flörke) var. cladomorpha Flörke 173. 407.
— var. Zwackhii Wainio 407.
— pleurota Flörke 108. 303. 321. 406. 432.
— pungens Ach. = Cl. rangiformis (Hoffm.) 34. 408.
— pyxidata (L.) 198. 395. 407.
— rangiferina (L.) 226. 237. 405.
— rangiformis 34. 225. 226. 237 351. 408.
— squamosa (Hoffm.) var. denticollis (Hoffm.) 260. 408.
— var. frondosa Nyl. 260. 408.
Cladonia var. ventricosa (Schaer.) 260. 408.
— silvatica (Hoffm.) s. Cladina 5.
— strepsilis (Ach.) 265. 325. 407.
— subcervicornis Wainio 173. 407.
— uncialis (L.) 265. 407.
— — f. destricta Nyl. = Cladonia destricta (Nyl.) 408.
— uncinata (Hoffm.) = C. cenotea Ach. 274. 408.
Coccellsäure 224. 245.
Coccellinsäure 224. 245.
Coccinsäure 251. 270.
Collema 340 427.
Confluentin 251. 283.
Coniocybe furfuracea (L.) 75. 100. 339.
Coniocybsäure 72. 100. 339. 399.
Cornicularia aculeata Schreb. = Cetraria acul. 15.
— Cornicularia vulpina (L.) = Evernia vulpina = Chlorea v. = Letharia v. 76. 82. 226.
— stuppea Fw. = Cetraria st. 15.
Cudbear 388.
Cuspidatsäure 251. 252.
Cyphelium chlorinum Körber (Lepraria-form = Lepraria chlorina Ach.) 76.
— — Stenh. (Leprariaform = Lepraria chlorina Stenh.) 76.
— chrysocephalum (Turn.) 75. 398.
— — (Ach.) 76.

Darbishirella gracillima (Kremph.) Zahlbr. 199. 401.
Decarbusneïn (Paternò) 108.
Decarbusninsäure 108. 117.
Decarbousnol 108. 117.
Dendrographa leucophaea (Tuck.) 173. 401.
Destrictinsäure 331.
Dextro-Usninsäure 106.
Diaethylcetrol 172. 182.
Diaethylprotocetrarsäure 172. 179.
Dimethylprotocetrarsäure 172. 181.
Dicaperin 60.
Diffusin 287.
Diffusinsäure 252. 287.
Dihydrat der Rangiformsäure 35.
Dihydroocornicularsäure 79.
Dilichesterinsäure 14. 24.
Dimelaena oreïna (Ach.) 53. 104. 416.
Dimethylphendiol 128. 131.
Di-Orsellinsäure = Lecanorsäure 137.
Diphenyl-Ketipinsäure 72.
Diploïcia canescens Dicks. = Catolechia canescens Th. Fries. 66. 69. 226. 402.
Diploïcin 66.
Diploschistes arenarius (Schaer.) 134.
— albissimus (Ach.) 409.
— bryophilus (Ehr.) 134 149. 409.
— cretaceus (Mass.) = D. albissimus (Ach.) = Urceolaria cretacea 53. 134. 225. 409.

Diploschistes scruposus (L.) = Urceolaria scruposa 134. 146. 149. 357. 360. 395. 409.
Diploschistessäure 134. 149. 389.
Dipulvinsäure = Stictaurin 86. 89. 90.
Dirhizoninsäure 224. 243.
Divaricatsäure 224. 248.
Divaricatinsäure 224. 250.

Emodin 322.
Endococcin 302. 319.
Epanorin 72. 100.
Erythrelinsäure = Orsellinsäure 143.
Erythrin 134. 141. 144. 338 (Anm.). 387.
Erythrinsäure 134. 144. 152. 386.
Erythrit 143. 145. 338 (Anm.). 386.
Erythroglucin = Erythrit 143.
Erythrolein 394.
Erythrolitmin 394.
Evernia ceratea (Ach.) = Pseudevernia ceratea Zopf 152. 419.
— divaricata (L.) 104. 107. 248. 353. 422.
— furfuracea = Pseudevernia furfuracea 152. 226. 278. 419.
— illyrica Zahlbr. 226. 248. 421.
— isidiophora = Pseudevernia isidiophora 152. 292.
— olivetorina Zopf = Pseudevernia oliv. 152. 419.
— prunastri (L.) 104. 107. 164. 167. 226. 340. 353. 356. 363. 395. 421.
— — var. sordiifera Ach. 340. 363.
— — — vulgaris Körb. 164. 226.
— — — thamnodes Flotow = E. thamnodes 104. 107. 164. 431.
— soralifera = Pseudevernia soralifera 152. 419.
— thamnodes (Flot.) = E. prunastri var. thamnodes Flot. 104. 107. 164. 248. 422. 430.
— vulpina (L.) = Chlorea vulpina 76. 82. 226. 396. 424.
Everninsäure 166. 168. 171.
Evernitinsäure 167.
Evernsäure 164. 167. 168. 169. 386.
Evernurol 252. 280.
Evernursäure 252. 278.

Farinacinsäure 252. 282.
Färbeflechten 395.
Fimbriatsäure 15. 50.
Fragilin 302. 317.
Französisch-Purpur 389.
Fulgensia fulgens (Sw.) 304. 414.
Fumarprotocetrarsäure 172. 179—183. 187. 188. 205. 341.
— als Arzneimittel 379.
Fumarsäure 174. 205. 341.
Furevernsäure 278.

Gasparrinia (Placodium) elegans 302. 304. 311. 361. 362.
Glabratsäure 151. 157.
Glomelliferin 262.
Glomellin 263.
Glomellsäure 252. 295.
Glomellifersäure 251. 262.
Graphis scripta 193. 399.
Gyalolechia aurella (Hoffm.) 75. 83. 90. 415.
— reflexa (Nyl.) 415.
Gyrophora deusta (L.) 138. 169. 395. 402.
— hirsuta Ach. 403.
— hyberborea (Hoffm.) 169. 403.
— polyphylla (L.) 138. 169. 351. 403.
— polyrrhiza (L.) 138. 169. 403.
— proboscidea (L.) 138. 403.
— spodochroa var. depressa Ach. 138. 403.
— vellea (L.) 138. 169. 403.
Gyrophorsäure 134. 138. 386.
Gyrophorsäureäthylester = Orsellinsäureäthylester 140.

Haematomma coccineum (Dicks.) 53. 57. 58. 65. 105. 108. 225. 232. 236. 303. 327. 352. 410.
— — var. abortivum (Hepp.) 69. 225. 270. 411.
— leiphaemum (Ach.) 48. 53. 65. 225. 355. 395. 411.
— porphyrium Pers. 53. 65. 303. 319. 327. 411.
— ventosum (L.) 105. 108. 248. 289. 352. 360. 395. 410.
Haematommidin 69.
Haematommin 58.
Hämatommsäure 224. 232.
Haematomminsäure 224. 233.
Hemimorphe Kristalle 3. 16. 119.
Hirtasäure 14. 40.
Hirtellsäure 251. 258.
Hirtinsäure 15. 49.
Hydrocornicularsäure 82.
Hydrohaematommin 57.
Hydrooxylactoncarbonsäure 72.
Hymenorhodin 302. 319.
Hypogymnia encausta (Sm.) 395. 419.
— farinacea (Bitter) 419.
— obscurata (Ach.) 258.
— pertusa (Schranck) 294. 419.
— physodes = Parmelia physodes L. 186. 226. 268. 353. 355. 361. 419. f. labrosa (Ach.) 268.

Imbricaria terebrata (Hoffm.) = Hypogymnia pertusa (Schranck) = Parmelia pertusa 186. 292.
Imbricarsäure 252. 297.
Isidium corallinum (L.) 395.

Isidsäure 252. 292.
Isobryopogonsäure 212.
Isodecarbousninsäure 113. 117.
Isobryopogonsäure 191.
Isozeorinin 56.

Kalilauge als Reagens auf Flechtensäuren 345.
Kalkwasser als Reagens auf Flechtensäuren 343.
Kullensissäure 172. 183. 208. 341.

Lacca musci 393.
Laevousninsäure 107. 108.
Lakmus 393.
Latebrid 252. 299.
Lecanora allophana (Ach.) = L. subfusca var. allophana 225.
— androgyna (Hoffm.) 392.
— atra (Huds.) 225. 284. 395.
— badia (Pers.) 275.
— campestris (Schaer.) = L. subfusca var. camp. 225.
— cenisia Ach. 29. 225. 412.
— epanora Ach. 53. 75. 100.
— flava β chlorophana Schaer. = Acarospora chlorophana 17. 25. 75. 340. 410.
— glaucoma (Hoffm.) 29. 120. 412.
— grumosa (Pers.) = L. atra var. grumosa 225. 284. 411.
— medians Nyl. s. Physcia medians.
— parella (L.) = Ochrolechia parella 134. 392. 410.
— sordida 34. 105. 225. 412.
— sordida (Pers.) var. glaucoma (Hoffm.) = L. glaucoma 29. 120. 215. 225. 412.
— — (Pers.) var. Swartzii = L. Swartzii 29. 41. 43. 120. 225. 412.
— subfusca (L.) 412.
— sulphurea (Hoffm.) = Zeora sulphurea 53. 105. 108. 124. 284. 352. 412.
— Swartzii = L. sordida (Pers.) var. Swartzii 29. 41. 43. 120. 412.
— tartarea (L.) = Ochrolechia tartarea 29. 134. 139. 391. 410.
— thiodes 53. 225.
— varia (Ehrh.) 105. 108. 198. 352. 411.
Lecanorin (Schunck) = Lecanorsäure 134.
Lecanorol 284.
Lecanorolsäure 252. 284. 338. 386.
Lecanorsäure 134. 141. 149.
Lecanorsäureerythritester = Erythrin 144.
Lecasterid 14. 43.
Lecasterinsäure 14. 41.
Lecidea aglaeotera Nyl. 29. 402.
— cinereo-atra Ach. 300. 402.
— confluens Fr. 283. 402.
— grisella (Flörke) 402.
— sudetica Körb. 191. 402.
Lecidol 252. 300.
Lecidsäure 252. 281.
Leiphemin 65.
Leiphaemsäure 15. 48.
Lepra candelaris Schaer. = Lepraria candelaris 75. 83. 86.
Lepranthasäure 14. 46.
Leprantha impolita (Ehrh.) = Arthonia pruinosa Ach. 46. 62. 134. 400.
Lepranthin 62.
Lepraria candelaris Schaer = Calycium trichiale Schaer 75. 83. 86. 339. 359.
— chlorina Stenh. = Calycium chlorinium Steuh. 75. 76. 82. 83. 301. 340.
— — Ach. = Calycium chlorinum Körb. 75. 76. 82. 83. 275. 301. 350. 395.
— farinosa 32. 325.
— flava (Schreb.) Ach. 75. 95. 99. 399.
— f. quercina 67. 83. 95.
— latebrarum Ach. 29. 32. 123. 199. 227. 256. 299. 335. 351. 354. 400.
Lepralin 258.
Lepрariasäure 256.
Lepraridin 250.
Leprarin 251. 256.
Leprarinin 257.
Leprarsäure 252. 301.
Letharia vulpina (L.) = Evernia v. 354. 424.
Lichesterinsäure 16. 337. 385.
Lobaria adusta Hoffm. = Parmelia omphalodes (L.) 275.
Lobariol 251. 277.
Lobarsäure 251. 275.

Mallotium Hildenbrandii (Garov.) 340. 426.
Menegazzia pertusa (Schranck) Mass. 294.
Menegazziasäure 252. 294.
Mesorcin 248.
Methylparietin 310.
Methylpulvinsäure = Vulpinsäure 72. 74. 76. 81. 89.
Monoacetylsalazinsäure 194.
Mycobacidia citrinella (Ach.) Dalla Torre s. Raphiospora flavovirescens Borr.
Mycoblastus sanguinarius 36. 226. 402.

Nephromin 302. 322.
Nephromium arcticum (L.) 426.
— laevigatum Ach. 426.
— lusitanicum (Schaer.) 303. 322. 426.
— tomentosum (Hoffm.) 426.
Norcaperatsäure 38.
Norhirtasäure 41.
Norleprarsäure 251. 257.
Norrangiformsäure 36.
Norrhizocarpsäure 93. 94.

Ocellatsäure 251. 271.
Ochrinsäure 251. 274.

Ochrolechia androgyna (Hoffm.) 67. 139. 392. 410.
— parella (L.) 134. 359. 360. 392.
— var. pallescens (L.) 272. 410.
— tartarea (L.) 29. 134. 139. 364. 410.
Olivaceasäure 151. 159. 161.
Olivaceïn 151. 161.
Olivetorinsäure 154.
Olivetorsäure 151. 152.
Orbiculatsäure 15. 38.
Orceïn 129. 387.
Orceingärung 387.
Orcin 128. 137. 143. 145. 148. 166. 168. 171. 178. 188. 205. 386.
Orseille de mer 393.
— de terre 393.
Orseilleextrakt 388.
Orseillefarbstoffe 386.
Orseilleflechten 389.
Orseillegärung 387.
Orseillekarmin 388
Orsellinsäure 128. 131. 137. 140. 143. 162. 168. 171.
Orseillsäure = Lecanorsäure 134. 386.
Orsellinsäure-Äthylester 140. 144. 145. 146.
Orsellinsäureerythritester 143.
Orsellinsäuremethylester 143.
Orygmaeasäure 302. 315.
Ommatinsäure 234.
Oxalsäure 341.
Oxypulvinsäure 98.
Oxyroccellsäure 14. 82.

Pachnolepia decussata (Fr.) Flotow 134. 227. 400.
Pannaria lanuginosa Ach. 32. 323. 426.
Pannarol 324.
Pannarsäure 323.
Paralichesterinsäure 14. 49.
Paraxylorcin = Betaorcin 117. 128. 130. 146.
Parellinsäure 191. 201.
Parellsäure (Hesse) = Psoromsäure 101. 198.
Parietin 302. 304. 337. 339. 385.
Parininsäure 203.
Parinsäure 191. 202.
Parmelgelb 304.
Parmelia Acetabulum (Neck.) 191. 193. 226. 365. 417.
— aleurites (Ach.) 226. 275. 416.
— Borreri (Turn.) 135. 138. 418.
— caperata 36. 58. 61. 104. 189. 416.
— cetrata Ach. 219. 417.
— conspersa (Ehrh.) 104. 107. 191. 353. 365. 395. 416.
— coralloidea (Mey. u. Flot.) 138. 225. 340.
— encausta Sommerf. = Hypogymnia encausta 226. 419.
Parmelia excrescens (Arn.) = P. pilosella Hue 225. 417.
— farinacea (Bitter) = Hypogymnia f. 226. 282. 419.
— fuliginosa Fr. var. ferruginascens 135. 418.
— glabra (Schaer.) 418.
— glomellifera Nyl. 263. 265. 295. 418.
— hyperopta (Ach.) 226. 417.
— incurva (Pers.) 104. 107. 416.
— kamtschadalis 191. 226. 417.
— laevigata Nyl. 363.
— locarnensis Zopf 138. 297. 418.
— marginata (Stein.) 135.
— Mougeotii (Schaer.) 104. 108. 416.
— Nilgherrensis Nyl. 192. 225. 417.
— olivacea (L.) Ach. 160. 161. 418.
— olivetorum Nyl. 152. 225. 355 418.
— omphalodes (L.) 45. 226. 275. 353. 395. 416.
— parietina (L.) = Xanthoria parietina.
— perforata (Ach.) 191. 225. 417.
— perlata (Ach.) 77. 135. 154. 225. 297. 417.
— terebrata (Hoffm.) = Menegazzia pertusa 186. 292.
— pertusa Schranck = Hypogymnia pertusa 186. 226. 294. 419.
— physodes (L.) = Hypogymnia physodes 186. 226. 268. 419.
— pilosella (Hue) 217. 417.
— revoluta Flörke 138. 417.
— saxatilis (L.) 225. 275. 395. 417.
— — var. omphalodes (L.) = P. omphalodes 45. 226. 395. 416.
— — var. panniformis 275. 417.
— — var. retiruga Th. Fr. 45. 208.
— — var. sulcata Tayl. 365. 417.
— scortea (Ach.) 135. 138. 363. 418.
— sinuosa Sm. 104. 108. 213. 416.
— sorediata (Ach.) 135. 287. 419.
— speciosa Ach. = Anaptychia speciosa 415.
— stellaris (L.) f. aipolia Ach. = Physcia aipolia (Ach.) 416.
— subaurifera Nyl. 124. 135. 353. 418.
— sulcata (Tayl.) 363. 417.
— tiliacea (Ach.) 225. 418.
— tinctorum Despr. 135. 418.
Parmelialsäure = Lecanorsäure 134.
Parmelin 225.
Patellaria scruposa Hoffm. = Diploschistes scruposus = Urceolaria scruposa 146.
Patellarsäure 134. 146. 149.
Peltigera aphthosa (L.) 426.
Perlatol 156.
Perlatsäure 151. 154.
Persio 388.
Pertusaria amara Nyl. = Variolaria faginea 60. 359.

Pertusaria communis β variolosa var. orbiculata Ach. 38.
— — — — discoïdea Pers. 255 Anm.
— corallina (Ach.) 271. 410.
— faginea Wainio = P. amara (Ach.) = Variolaria faginea (L.) 253. 409.
— globulifera (Turn.) 409.
— glomerata Ach. 64. 158. 409.
— lactea Nyl. = Variolaria lactea 134. 272. 409.
— lutescens (Hoffm.) 123. 410.
— rupestris (DC.) 139. 409.
— Westringii 395.
— Wulfeni DC. 123. 410.
Pertusarin 60.
Phlyctis argena (Ach.) 192. 410.
Physcia aipolia (Ach.) 226. 416.
— caesia (Hoffm.) 53. 226. 415.
— ciliaris (L.) = Anaptychia ciliaris 415.
— eudococcina (Körb.) 53. 226. 303. 319. 415.
— medians (Nyl.) 91. 415 unter Candelaria.
— parietina (L.) s. Xanthoria parietina.
— pityrea (Ach.) 226. 416.
— speciosa = Anaptychia speciosa Wulfen 53. 226. 415.
— tenella (Ach.) 226. 415.
— virella (Ach.) 340.
Physciasäure 304.
Physcihydron 308.
Physciol 231.
Physcion 304.
Physodalin 268.
Physodalsäure 172. 186. 187.
Physodin 9.
Physodsäure 186. 251. 268.
Pikroerythrin 142. 143. 145.
Pikrolichenin 253.
Pikrolicheninsäure 251. 253.
— Wirkung auf den Körper 384.
Pikrorocellin 329.
Pilosellsäure 191. 217.
Pinastrinsäure 72. 74. 94—99.
— Wirkung auf den Tierkörper 383.
Placodin 333.
Placodiolin = Placodiolsäure 119.
Placodiolsäure 101. 119.
Placodium alphoplacum (Wahlbg.) = = Squamaria alphoplaca 192. 198. 365.
— chrysoleucum Sm. = Squamaria chrysoleuca = Rhizoplaca chrysoleuca 104. 108. 119. 413.
— cirrhochroum (Ach.) 302. 304. 311. 414.
— crassum (Huds.) = Squamaria cr. 340. 413.
— — var. caespitosum Schaer. = Squamaria crassa 413.
— (Gasparrinia) decipiens Arn. 302. 304. 414.
Placodium elegans (Lk.) = Gasparrinia e. 302. 304. 311. 352. 360.
— fulgens (Sw.) = Fulgensia f. 302. 304. 414.
— inflatum Körb. = Placodium melanaspis 413.
— (Squamaria) melanaspis (Ach.) Th. Fries 333. 413.
— (Gasparrinia) murorum (Hoffm.) 302. 304. 414.
— opacum Ach. = Squamaria opaca = Rhizoplaca opaca 44. 104. 108. 119. 413.
— radiosum (Hoffm.) 192. 413.
— saxicolum (Poll.) 53. 413.
— sympageum (Ach.) 302. 304. 414.
Platysma chlorophyllum (Humb.) = Cetraria chlorophylla 15. 421.
— complicatum (Laur.) 104. 108. 421.
— cucullatum (Bell.) = Cetraria cucullata 15. 104. 108. 353. 356. 420
— diffusum Nyl. 104. 108. 287. 421.
— fahlunense (Ach.) 421.
— glaucum = Cetraria glauca 36. 421.
Platysma juniperinum (Ach.) = Cetraria juniperina 104.
— nivale (L.) = Cetraria nivalis 104. 108. 353. 421.
— oakesianum (Tuck.) 104. 107. 421.
— pinastri Scop. = Cetraria pinastri (Scop.) 75. 77. 95. 99. 104. 420.
— tubulosum (Schaer.) = Cetraria juniperina var. tubulosa 75. 77. 95. 104. 108. 421.
Pleopsidin 14. 28.
Pleopsidium chlorophanum (Wahlbg.) 91. 94.
— — Körb. = Acarospora chlorophana 14. 25. 75.
Pleopsidsäure 14. 25.
Pleurococcus vulgaris 2.
Plicatsäure 15. 39.
Polyaethylcetrol 172. 183.
Polysordidin 126. 127.
Porin 64.
Porinsäure 151. 158.
Porphyrilsäure 327.
Pourpre français 388.
Purpur, französischer 388.
Protocetrarsäure 172. 174. 186. 187. 188. 205. 341.
— (Zopf) = Fumarprotocetrarsäure 172.
— (Hesse) = Fumarprotocetrarsäure 172.
— (Hesse) = Stictinsäure 204.
Protolichesterinsäure 14. 15. 385.
Protophyscihydron 308.
Protophyscion 307.
α-, β-, γ-Protolichesterinsäure 15.
Pseudevernia ceratea (Ach.) = Evernia ceratea 152. 226. 268. 419.

Pseudevernia ericetorum (Fr.) 420.
— furfuracea (L.) = Evernia furfuracea 152. 226. 268. 355. 419.
— isidiophora Zopf = Evernia isidiophora 152. 226. 268. 292. 419.
— olivetorina Zopf = Evernia olivetorina 152. 226. 352. 419.
— soralifera (Bitter) = Evernia soralifera 152. 226. 268. 419.
Pseudopsoromsäure 191. 222.
Psora Limprichtii Stein 405.
Psora lurida (Ach.) 404.
— ostreata (Hoffm.) 135. 138. 404.
— testacea Hoffm. 405.
Psoroma crassum (Huds.) s. Squamaria crassa.
Psoromsäure 101. 171. 191. 198. 202. 203.
Pulveraria farinosa (Ach.) = Lepraria f. 325.
— latebarum Rbh. s. Lepraria latebrarum Ach. 29. 32.
Pulverarsäure 325.
Pulverin 120. 123.
Pulvinsäure 78.
— Wirkung auf den Tierkörper 383.
Pulvinsäureanhydrid 80. 88. 93. 94.
Pulvinsäuredilacton = Pulvinsäureanhydrid 80. 88. 93. 94.
Pyrousnetinsäure = Usnetinsäure 115.
Pyrousninsäure = Usnetinsäure 115.

Ramalina angustissima Anzi = R. subfarinacea Nyl. 104. 107. 192. 193. 198. 365.
— cuspidata 252. 422.
— dilacerata (Hoffm.) 104. 107.
— eruchis Ach. 104.
— farinacea (L.) 103. 107. 176. 185. 422.
— fastigiata Pers. = R. populina (Hoffm.) 103. 422.
— fraxinea (L.) 103. 107. 395. 422.
— Kullensis Zopf 104. 107. 183. 185.
— Landroënsis Zopf 104. 107. 422.
— minuscula 107. 423.
— obtusata (Arn.) 104. 107. 422.
— pollinaria (Westr.) 103. 107. 164. 167. 354. 356. 422.
— populina (Hoffm.) = fastigiata Pers. 103. 422.
— scopulorum (Dicks.) 104. 107. 206. 395. 423.
— strepsilis Ach. 103. 107. 422.
— subfarinacea Nyl. = R. angustissima Anzi 104. 107. 192. 193. 198. 365. 422.
— thrausta Ach. = Alectoria thrausta 104. 107. 422.
— yemensis (Ach.) 104. 107. 422.
Ramalinsäure 172. 176. 185.
Ramalsäure 164. 167. 168. 169.
Rangiformsäure 14. 34.
Raphiospora flavovirescens Borr. 90. 94.
Reinkella lirellina Darbish. 29. 401.
Rhaphiospora flavovirescens Borr. 75. 90. 402.
Rheïnsäure 310.
Rhizocarpinsäure 72. 93. 100. 101.
Rhizocarpon geographicum (L.) 75. 90. 91. 94. 103. 351. 362. 402.
— — var. lecanorinum Flörke 90. 101. 198.
— — — contiguum 90. 198. 238.
— — — geronticum Ach. 90. 101. 198.
— oreites Wainio = Catocarpus oreites (Wainio) 75. 90. 92. 402.
— viridiatrum Flk. 75. 90. 402.
Rhizocarpsäure 72. 74. 82. 90. 101.
— Wirkung auf den Tierkörper 384.
Rhizonsäure 237.
Rhizoninsäure 224. 241. 247.
Rhizoplaca chrysoleuca Sm. 104. 108. 119.
— opaca = Squamaria opaca 44. 104. 108. 119. 413.
Rhizoplacsäure 15. 44.
Rhodocladonsäure 302. 321.
Rhodophyscin 302. 316.
Roccella canariensis 28. 134. 391. 400.
— decipiens 29.
— fuciformis (Ach.) 28. 32. 142. 145. 329. 390. 400.
— intricata (Mntg.) 28. 301. 400.
— Montagnei (Bel.) 38. 42. 142. 390. 400.
— peruensis Kremph. 28. 32. 142. 381. 400.
— phycopsis (Ach.) 32. 142. 390. 401.
— portentosa (Montg.) 28. 391. 401.
— sinensis 28. 134. 391. 401.
— tinctoria (L.) 28. 32. 134. 198. 390. 401.
Roccellsäure 14. 28.
Roccellarsäure 252. 301.
Roccellsäureanhydrid 31.
Rubidinsäure = Salazininsäure 191. 196.

Salazinarsäure = Monoacethylsalazinsäure 194.
Salazininsäure 191. 196.
Salazinsäure 187. 188. 191. 195. 208. 341. 396.
Santhomsäure 151. 161.
Saxatilsäure 191. 208. 396.
Saxatsäure 15. 45.
Schwefelsäure als Reagens auf Flechtensäuren 347.
Scopulorsäure 184 191. 206. 341.
Solorina crocea (L.) 303. 311. 395. 426.
Solorinsäure 302. 311.
Sordidasäure (Hesse) = Diploschistessäure 134. 149.
Sordidin 124.
Sphaerophorin 252. 286.

Sphaerophorsäure 252. 289.
Sphaerophorus coralloides Pers. 286. 289. 303. 317. 399.
— fragilis (L.) 286. 289. 303. 317. 350. 399.
Sphyridium placophyllum (Wahlbg.) 404.
Squamaria alphoplaca = Placodium alphoplacum (Wahlbg.) 192. 198 413.
— crassa (Huds.) 104. 108. 198. 199. 200. 340. 352. 355. 413.
— gypsacea Sm. 104. 108. 198. 340. 413.
— Lamarckii (DC.) = Sq. Lagascae (Ach.) 104. 198. 413.
— melanaspis (Ach.) = Placodium mel. 225. 333. 413.
— (Rhizoplaca) opaca 44. 104. 108. 413.
— radiosa (Hoffm.) 413.
— saxicola (Poll.) = Placodium saxicolum 104. 225. 352. 412.
Squamarsäure = Psoromsäure 198.
Squamatsäure 251. 260.
Stereocaulon alpinum Laurer. 226. 275. 351. 354. 404.
— condensatum Hoffm. 404.
— — var. cereolinum Nyl. = St. pileatum Ach. 227. 404.
— cereolinum var. pileatum Th. Fr. = St. pileatum Ach. 227. 404.
— coralloïdes Fr. 222. 226. 404.
— denudatum Flörke var. genuinum Th. Fries 198. 222. 227. 403.
— — — var. pulvinatum Schaer. 198. 222. 227. 403.
— incrustatum Flörke 222. 226. 404.
— paschale (L.) 227. 404.
— pileatum Ach. 226. 275. 404.
— ramulosum Ach. 227. 404.
— salazinum Borg. 191. 227. 404.
— tomentosum Fr. 227. 404.
— — var. alpinum Laurer = St. alpinum 226. 404.
— vesuvianum Pers. 198. 222. 225. 226. 404.
— virgatum Ach. f. primaria Wainio 191. 226. 404.
Stereocaulsäure 275.
Stickstoffhaltige Flechtensäuren 329.
Sticta aurata (Ach.) 75. 86. 88. 90. 352. 425.
— Desfontainei DC. var. munda D. C. 75. 86. 425.
— flavicans Hook. 75—86. 425.
— glauco-lurida Nyl. 71. 75. 86. 425.
— impressa (Mntg.) 75. 86. 90. 425.
— orygmaea Ach. 75. 86. 303. 315. 425.
— pulmonaria (L.) 204. 395. 426.
Stictalbin 71.
Stictasäure = Stictinsäure 204.
Stictaurin 72. 86.
Stictina crocata (L.) 75. 86. 426.
Stictina fuliginosa (Ach.) 426.
— gilva Thunberg 75. 86. 162. 426.
Stictinin 151. 162.
Stictinsäure 191. 204. 205.
Stigmatidin 70.
Stigmatidium venosum (Sm.) 70. 399.
Strepsilin 325.
Subauriferin 120. 124.

Talebrarsäure 335.
Thalloedema candidum 340.
— coeruleo-nigricans Lightf. 405.
Thamnolia vermicularis (Sw.) 265. 351. 409. 431.
Thamnoliin 251. 267.
Thamnolinsäure 251. 266.
Thamnolsäure 251. 265.
Theloschistes flavicans (Sw.) 302. 304. 414.
Thiophaninsäure 120. 122. 123.
Thiophansäure 120.
Tournesol 393.
Trentepohlia Jolithus 2. 337 (Anm.)
Triäthylprotocetrarsäure 172.
Trimethylcetrol 172. 181.
Trimethylprotocetrarsäure 172. 180.

Umbilicaria pustulata (L.) 138. 139. 351. 363. 393. 403.
Umbilicarinsäure 170. 171.
Umbilicarsäure 164. 169. 170. 171.
Uncinatsäure 252. 274.
Unna-Tänzers Orceïn-Färbung 389.
Unterchlorigsaure Salze als Reagentien auf Flechtensäuren 343.
Urceolaria bryophila = Diploschistes bryophilus 149.
— scruposa Ach. = Diploschistes scruposus 146. 360.
Usnarin 225.
Usnarinsäure 191. 209.
Usnarsäure 187. 188. 191. 213.
Usnea barbata (L.) var. ceratina Ach. = Usnea ceratina 61. 103. 237. 238. 423.
— — var. hirta 40 103. 209. 423.
— cornuta Körb. 103. 107. 213. 423.
— dasypoga Ach. 103. 107. 213. 220. 258. 423.
— florida (L.) 103 105. 106. 107. 213. 258. 356. 359. 423.
— hirta (L.) = Usnea barbata var. hirta 49. 103. 107. 161. 258. 354. 357. 423.
— longissima (L.) 103. 107. 185. 237. 243. 354 356. 423.
— miorocarpa Arn. 103. 107. 213. 424.
— plicata (L.) 39. 103. 107. 213. 395. 424.
— scabrata Nyl. 103. 213. 424.
— Schraderi Dalla Torre et Sarnth. 103. 107. 213. 424.

Usnea sorediifera (Arn.) 103.
Usneïn (Knop) = Usninsäure 101.
Usnetinsäure 115. 117. 275.
— (Hesse) = Lobarsäure 115.
Usnetol 277.
Usnidinsäure = Usnetinsäure 115.
Usnidol 117.
Usninsäure 101. 102. 105—107. 167. 183. 185. 189. 199. 206.
Usnolsäure 113. 117.
Usnonsäure 114. 117.

Variolaria amara Ach. = V. faginea (L.) = Pertusaria amara 60. 253.
— faginea (L.) 253.
— lactea (Ach.) Nyl. 272. 395.
Variolarsäure 251.
Ventosarsäure 289.
Vulpinsäure 72. 74. 76. 81. 89.
— Wirkung auf den Tierkörper 373. 379.
— als Färbemittel 397.

Xanthoria candelaria (Ach.) 305. 395. 397.
— lychnea (Ach.) var. pygmaea Borr. 302. 304. 397. 414.
— parietina L. 77. 225. 280. 302. 304. 352. 355. 385. 414.
— polycarpa (Ehrh.) 302. 304. 362. 414.
Xanthoroccellin 336.

Zeora sordida (Pers.) Körb. = Lecanora sordida 34. 105. 124. 215. 412.
— — var. glaucoma = Lecanora sordida var. glaucoma (Hoffm.) = Lecanora glaucoma 29. 120. 215. 412.
— — (Pers.) var. Swartzii = Lecanora sordida var. Swartzii Ach. = Lecanora Swartzii 29. 41. 43. 120. 412.
— sulphurea = Lecanora sulphurea Hoffm. 53. 105. 124.
— thiodes = Lecanora thiodes 53.
Zeorin 52. 58. 62. 237.
Zeorinin 55.
Zeorsäure 191. 215.